N° d'ordre :

THESE

présentée à

l' Université de Paris VI

pour obtenir

Le Titre de Docteur de l'Université

(Mention : SCIENCES)

par

Robert TRIBOULET

SUJET de la THESE : Préparation et caractérisation de Tellurure de Cadmium de grande pureté.

Soutenue le 20 Juin 1972 devant la commission d' examen

M. BENARD..... Président

MM. BARUCH ..... } Examinateurs
NOBLANC .... }
MARFAING .. }

PARIS 1972

N° d'ordre :

THESE

présentée à

l' Université de Paris VI

pour obtenir

Le Titre de Docteur de l'Université

(Mention : SCIENCES)

par

Robert TRIBOULET

SUJET de la THESE : Préparation et caractérisation de Tellurure de Cadmium de grande pureté.

Soutenue le 20 Juin 1972 devant la commission d' examen

M. BENARD..... Président

MM. BARUCH ..... } Examinateurs
NOBLANC .... }
MARFAING .. }

PARIS 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Physique des Solides de Bellevue dirigé par Monsieur M. RODOT que je tiens à remercier pour m'avoir donné les moyens de réaliser ce travail. Je remercie Mme H. RODOT qui a été à l'origine des recherches entreprises dans le laboratoire sur le tellurure de cadmium.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Y. MARFAING qui a dirigé mon travail et dont l'aide, les conseils, et la constante disponibilité à mon égard ont permis l'aboutissement de mes recherches.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur BENARD, qui a bien voulu présider le jury, de même qu'à Monsieur le Professeur BARUCH et au Docteur J.P. NOBLANC qui ont bien voulu faire partie du jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon collaborateur G. DIDIER pour l'aide efficace qu'il m'a apportée dans la partie expérimentale de ce travail.

Je remercie tous ceux avec lesquels j'ai été amené à collaborer de façon efficace : Melle M.E. BURGOS, Monsieur L. GOLDSTEIN, Melle M. LHERM, ainsi que tout le personnel du laboratoire qui ne m'a pas ménagé son appui, et en particulier Mmes C. de WANDEL, S. FRECHU, D. SCHNEIDER, M. TOUSSAINT et MM. J. CLEMENT, J. DELBART, R. PLAISANT, J. RIOUX, G. ROUY.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - METHODES DE CARACTERISATION	8
I.1. Mesures électriques	8
I.1.a. Problème général des contacts sur CdTe	9
I.1.a.1. Sur les cristaux de type n	13
I.1.a.2. Sur les cristaux de type p	14
I.1.b. Appareillage	16
I.1.c. Exploitation des mesures	17
I.2. Photoluminescence	20
I.2.a. Principe de la méthode	20
I.2.b. Description sommaire de l'appareillage	23
I.2.c. Problème des surfaces	23
I.3. Photocapacitance	26
I.3.a. Principe de la méthode	26
I.3.b. Appareillage	28
I.3.c. Réalisation et caractéristiques générales des diodes de Schottky	29
I.3.d. Etude du mécanisme du phénomène de photo-capacitance	32
CHAPITRE II - PREPARATION ET CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES. GENERALES DU COMPOSE.	36
II.1. Diagrammes de phase - stoechiométrie	36
II.2. Préparation des ampoules	39
II.3. Synthèse - Dopages	40
II.4. Purification	43

II.4.a. Fusion de zone horizontale..... 44

II.4.b. Fusion de zone verticale..... 46

II.5. Caractéristiques électriques générales du matériau de fusion de zone verticale..... 47

II.5.a. Type de la conductivité des cristaux..... 47

II.5.b. Pureté..... 49

II.5.c. Instabilité dans le temps des caractéristiques des échantillons..... 53

II.5.d. Homogénéité..... 53

II.5.e. Etude de la ségrégation des impuretés..... 55

II.6. Conclusion..... 62

CHAPITRE III - LES IMPERFECTIONS DANS LE TELLURURE DE CADMIUM. 64

III.1. Position du problème. Discussion du rôle des défauts natifs..... 64

III.2. Etude des niveaux localisés dans le matériau pur.. 67

III.2.a. Etude par photoluminescence..... 67

III.2.b. Etude par photocapacitance..... 74

III.2.c. Autres mesures de capacité..... 77

III.3. Les recuits..... 81

III.3.a. Principe des recuits..... 81

III.3.b. Les recuits brefs sur les échantillons de fusion de zone verticale de haute mobilité à 35°K et de faible mobilité à l'ambiante : création de centres accepteurs..... 84

III.3.c. Les recuits brefs sur les échantillons de fusion de zone verticale de haute pureté, et les échantillons de Bridgman —— centre $A_1(E_c - 0,06eV)$..... 89

III.3.c.1. Introduction..... 89

III.3.c.2. Mesures électriques..... 90

III.3.c.3. Expériences de photoluminescence..... 94

III.3.c.4. Etude par photocapacitance..... 98

III.3.c.5. Origine des centres A_1..... 100

III.4. Conclusion..... 104

ANNEXE I. LES DOPAGES 106

A.I.1. Influence de diverses impuretés sur les propriétés physiques de CdTe 106

A.I.2. Dopage au lithium 108

A.I.3. Dopage à l'oxygène 109

ANNEXE II. CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS DE TYPE P 113

A.II.1. Les recuits longs sur le matériau cristallisé en Bridgman 113

A.II.2. Les échantillons de type p 116

CONCLUSION 122

BIBLIOGRAPHIE 125

TABLE DES ILLUSTRATIONS 133

INTRODUCTION

Le germanium et le silicium, éléments de la colonne IV de la classification périodique de Mendeleiv, ont été les premiers semiconducteurs à être étudiés et utilisés extensivement. Les composés II-VI, constitués d'éléments disposés symétriquement de part et d'autre du groupe IV, mais à plus grande distance que ceux constituants les composés III-V, ont suivi ceux-ci dans l'investigation des composés semiconducteurs binaires. Une telle évolution a été rendue possible par les progrès des techniques d'élaboration et de purification, qui ont permis de préparer ces matériaux avec un degré de perfection satisfaisant pour des études fondamentales et appliquées. La possibilité d'applications spécifiques a également favorisé leur développement. C'est ainsi, par exemple, qu'on a assisté, ces dernières années, à un intérêt croissant vis-à-vis des semiconducteurs à large bande interdite comme émetteurs luminescents dans le visible. La gamme des composés II-VI comporte plusieurs semiconducteurs à large bande interdite, dont certains apparaissent très prometteurs pour cette application.

L'étude et l'utilisation d'un composé semiconducteur nécessitent un matériau d'une grande perfection cristalline et passent par le contrôle et l'identification de ses défauts de réseau. Dans le cas d'un composé binaire $M_\alpha X_\beta$, la concentration électronique est fonction de deux paramètres essentiels : l'écart à la stoechiométrie - qui correspond à des déviations vis-à-vis du rapport α/β et se traduit par la présence de défauts de réseau, interstitiels et lacunes de M et / ou de X, parfois électriquement actifs - la nature et la concentration des impuretés étrangères.

Défauts de réseau et impuretés étrangères ne sont d'ailleurs généralement pas indépendants, par suite de divers phénomènes : autocompensation des impuretés étrangères par les défauts de réseau, ou association défaut natif-impureté. Par

ailleurs les écarts à la stoechiométrie importants que les composés II-VI sont susceptibles de présenter peuvent les faire choisir de préférence pour les études consacrées à l'analyse des défauts de réseau ponctuels et à leurs effets.

Parmi les composés II-VI, le tellurure de cadmium bénéficie d'une technologie relativement avancée. Dès 1911, KOBAYASHI [1] étudie le digramme T - x de Cd - Te. On trouve ensuite quelques rares études - parmi lesquelles on peut citer, en 1936, des déterminations de constantes thermodynamiques relatives à la formation de CdTe à partir de cadmium et tellure liquides [2] et, en 1947, la préparation de CdTe en phase vapeur à partir de H_2Te et Cd [3] - jusqu'aux premiers travaux en 1954 portant sur la vérification expérimentale du caractère semiconducteur de CdTe [4] [5]. Peu d'études sont ensuite publiées jusqu'en 1959, date de la thèse de De NOBEL [6], travail "encyclopédique" sur les équilibres de phase et les propriétés physiques de CdTe, remis depuis en cause, dans certains domaines, par des travaux plus récents.

A partir de 1960, le nombre d'études consacrées à CdTe augmente chaque année pour atteindre maintenant environ une centaine de communications par an.

Toutes les études récentes concluent que CdTe est un matériau à gap direct centré à $k = 0$ [7. 8. 9. 10. 11. 12. 13]. Sa structure de bande a été calculée par COHEN et BERGSTRESSER [14]. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau I pages 5, 6 et 7.

Le tellurure de cadmium est susceptible de diverses applications :cellules solaires [44] [45], modulateurs électro-optiques [46] et, plus récemment, un intérêt croissant s'est manifesté pour son utilisation en tant que détecteur de particules γ [44] [47] [48] [49]. Plusieurs raisons conduisent en effet à l'envisager pour cette application,: vis-à-vis des matériaux couramment utilisés, (Ge, Si), le tellurure de cadmium présente plusieurs avantages importants : le numéro atomique élevé de chacun de ses constituants détermine un fort coefficient d'absorption pour les rayons γ ; il peut s'utiliser à température ambiante ; enfin il est stable en température.

L'utilisation de CdTe dans ces différents dispositifs requiert un matériau de haute pureté, en particulier exempt de niveaux pièges. Les mesures électriques effectuées sur les matériaux fabriqués en Bridgman ou même purifiés en fusion de zone indiquent que les impuretés chimiques résiduelles dominent le comportement électrique. Ces impuretés peuvent former des complexes entre elles ou avec les défauts natifs. Ainsi l'identification et le contrôle de telles impuretés et des défauts natifs restent les problèmes majeurs dans la préparation de tellurure de cadmium de haute pureté.

Pour l'étude des imperfections natives, il est souhaitable de disposer d'un matériau dans lequel les impuretés étrangères soient présentes en concentrations inférieures à celles des défauts de réseau natifs. A cause du domaine d'homogénéité relativement étroit de CdTe [6] - environ 10^{17} atomes par cm^3 de chaque côté de la composition stoechiométrique, tout au moins quant aux défauts ponctuels électriquement actifs - cette exigence requiert une purification poussée du matériau.

Notre objectif a donc été d'entreprendre une étude de caractérisation des imperfections dans le tellurure de cadmium en relation étroite avec la préparation de cristaux de haute pureté.

Nous analyserons préalablement les différentes méthodes physiques de caractérisation du matériau - mesures électriques, photoluminescence et photocapacitance - que nous avons développées conjointement pour étudier les niveaux localisés dans le tellurure de cadmium et tenter de les associer à des défauts natifs. Nous décrirons ensuite la préparation du matériau et sa purification, dont nous analyserons les résultats au moyen de mesures électriques. C'est ainsi que nous avons mis au point une "métallurgie" de CdTe dont le résultat est un matériau de mobilité électronique à basse température supérieure à celles publiées jusqu'à présent. Nous appliquerons enfin les différentes méthodes de caractérisation exposées au chapitre I à l'étude des imperfections dans des échantillons purs de CdTe dont l'état thermodynamique de certains a été modifié par recuit. Plusieurs niveaux localisés nouveaux ont été

mis en évidence, d'autres confirmés, tandis que nos expériences nous permettent de suggérer des hypothèses quant à l'identification de certains centres.

En annexe sont analysés quelques résultats de dopage de CdTe, mettant en évidence des phénomènes de compensation, et quelques caractéristiques d'échantillons de type p, le reste de l'exposé n'abordant que le tellurure de cadmium de type n.

TABLEAU I

Structure	B3	[15]
Symétrie	T_d^2 - F $\bar{4}$ 3 m	"
Paramètre de réseau	6,477 $\pm$ 0,002 Å	"
Densité	5,852 g/cm^3	[16]
Nombre d'atomes par cm^3	2,9.10^{22}	
Volume moyen par atome	34,04 (Å)^3	[16]
Constante diélectrique statique	10,9 [17] et 11,0 $\pm$ 0,3 [18]	[17][18]
Température de Debye	158°K (à T = 0°K) [16], 200°K (à T = 80°K) [19]	[16] [19]
Température de fusion	1371°K $\pm$ 2	[20]
Vitesse moyenne du son	2.10^5 cm/s	[16]
Indice de réfraction dans l'I.R.	2,61	[21]
Affinité électronique χ	4,28 eV [22] et 4,5 [23]	[22][23]
Dureté	45 à 55 kg/mm^2 (échelle Vickers)	[24]
Constante du Gruneisen supposée	2	[16]
Largeur de bande interdite	1,606 eV à 2°K 1,44 eV [26], 1,47 eV [27], 1,547 eV [28] à 300°K	[25] [26][27] [28]

.../...

Variation de Eg avec la température	$-5,6.10^{-4}$ eV/deg, $77°K < T < 304°K$	[21]
Variation de Eg avec la pression	$(8,0 \pm 0,2)\ 10^{-6}$ eV/bar	[29]
Energie de l'exciton libre	1,594 eV à 20°K [30], [31], 1,596 à 2°K [25]	[30][31] [25]
Mobilités maximales en $cm^2/V.s.$	μ_n = 1200 à 300°K	[32]
	μ_p = 80 à "	[33]
Masses effectives	$m_n = (0,096 \pm 0,005)m_o$	[12]
	m_p = 0,6 m_o [33] et 0,4 m_o [34]	[33][34]
Phonon L.O. (k = 0)	0,0213 eV	[35]
Phonon T.O. (k = 0)	0,0174 eV	[35]
Phonon L.A. (k max)	0,0130 eV	[36]
Phonon T.A. (k max)	0,008 eV	[36]
Conductivité thermique, cal/sec. cm.°C	0,0093 (120°C)	[37]
Coefficient linéaire d'expansion thermique, $°C^{-1}$	$5,5.10^{-6}$	[37]
Energie libre d'atomisation à 300°K	ΔG_s = 81kcal/mole	[38]

.../...

Chaleur spécifique, sous pression constante, $cal.mole^{-1}$	4,5 à T = 80°K	[19]
Energie libre de formation, ΔG°_{T}, en kcal/mole, de CdTe cristallin, pour les réactions :		
$Cd(g) + \frac{1}{2} Te_2 (g)$ CdTe (c)	$- 68,64 + 44,9.10^{-3}T$	[39]
Cd (liq) + Te (liq) CdTe (c)	$- 29,938 + 9,834.10^{-3}T$	[2]
Energie nécessaire pour le passage d'un atome de cadmium du réseau à la vapeur	3,2 eV	[6] [40]
Energie nécessaire pour le passage d'un atome de cadmium du réseau à la surface	1,12 eV	[41]
Energie de simple liaison M - X	0,8 eV	[42]
Ionicité de cette liaison	$\lambda = 0,55$	[43]

CHAPITRE I

METHODES DE CARACTERISATION

Nous avons essentiellement mis en oeuvre trois méthodes de caractérisation : les mesures électriques, la photoluminescence et la photocapacitance, qui toutes trois permettent des déterminations de niveaux localisés.

Les mesures électriques, effet Hall et résistivité, permettent d'atteindre, aux températures d'expérience, outre la concentration des porteurs de charge, l'énergie d'ionisation d'un niveau superficiel. La photoluminescence en bord de bande se traduit par un spectre de raies correspondant à diverses transitions (niveau-bande, inter-niveaux, ou annihilation d'excitons piégés sur certains centres). Attribuer une raie d'émission à un centre précis est difficile, dans la mesure où persiste une ambiguité sur la position des niveaux vis-à-vis des bords de bande : les niveaux donneurs et accepteurs ne peuvent pas toujours être distingués. C'est pour résoudre cette difficulté que nous avons mis en oeuvre les mesures de photocapacitance qui, outre qu'elles conduisent aussi aux énergies d'activation des niveaux, permettent de les localiser vis-à-vis des bandes, en renseignant sur le caractère donneur ou accepteur des centres impliqués.

I.1. Mesures électriques.

La mesure des caractéristiques de volume nécessite la réalisation, sur le matériau, de contacts métal-semiconducteur obéissant à la loi d'Ohm.

Le CdTe est susceptible de présenter des résistivités très élevées. Ce caractère parfois semi-isolant rend d'autant plus délicate la réalisation de contacts ohmiques, et demande l'utilisation d'un appareillage de mesure conciliant les hautes résistivités et les basses températures.

On atteint ainsi, par la mesure de l'effet Hall et de la résistivité, des paramètres fondamentaux, comme la concentration des porteurs de charge, leur mobilité, et l'énergie d'ionisation des centres impliqués.

I.1.a. Problèmes des contacts sur le tellurure de cadmium.

De nombreux auteurs signalent les difficultés rencontrées quand on veut réaliser des contacts ohmiques sur CdTe.

Réaliser un contact métal-semiconducteur correspond à raccorder les structures de bande du métal et du semiconducteur, fig.1. V_m est le potentiel auquel sont portés les électrons du métal. L'énergie d'un électron sur le niveau de Fermi du métal ($- eVm + \Phi_m$) est inférieure à l'énergie de ce même électron dans le vide au même potentiel. Cette différence énergétique est le travail de sortie Φ_m dû à l'interaction avec les charges électriques à l'intérieur du métal. On définit l'affinité électronique χ, dans le semiconducteur, comme l'énergie nécessaire pour extraire un électron situé au bas de la bande de conduction. C'est une constante ne dépendant que de la structure électronique du cristal. Le travail de sortie Φ_s, dépend, lui, de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite. Les niveaux de Fermi des deux matériaux en contact se raccordent, tandis qu'apparaît une variation du potentiel électrostatique dans le semiconducteur au voisinage du contact. La barrière de potentiel ainsi générée est $V_d = (\Phi_m - \Phi_s)/e$.

MEYERHOF [50], à partir de ce schéma, prévoit la nature rectifiante ou ohmique d'un contact métal-semiconducteur, selon le type du semiconducteur et les différences de travaux de sortie fig.2. C'est ainsi que le contact est redresseur s'il apparaît une zone d'épuisement des porteurs et ohmique dans le cas contraire. On voit qu'il est nécessaire que le métal ait un travail de sortie élevé pour avoir un contact redresseur, dans le cas d'un semiconducteur de type n, tandis que c'est l'inverse dans le cas d'un type p.

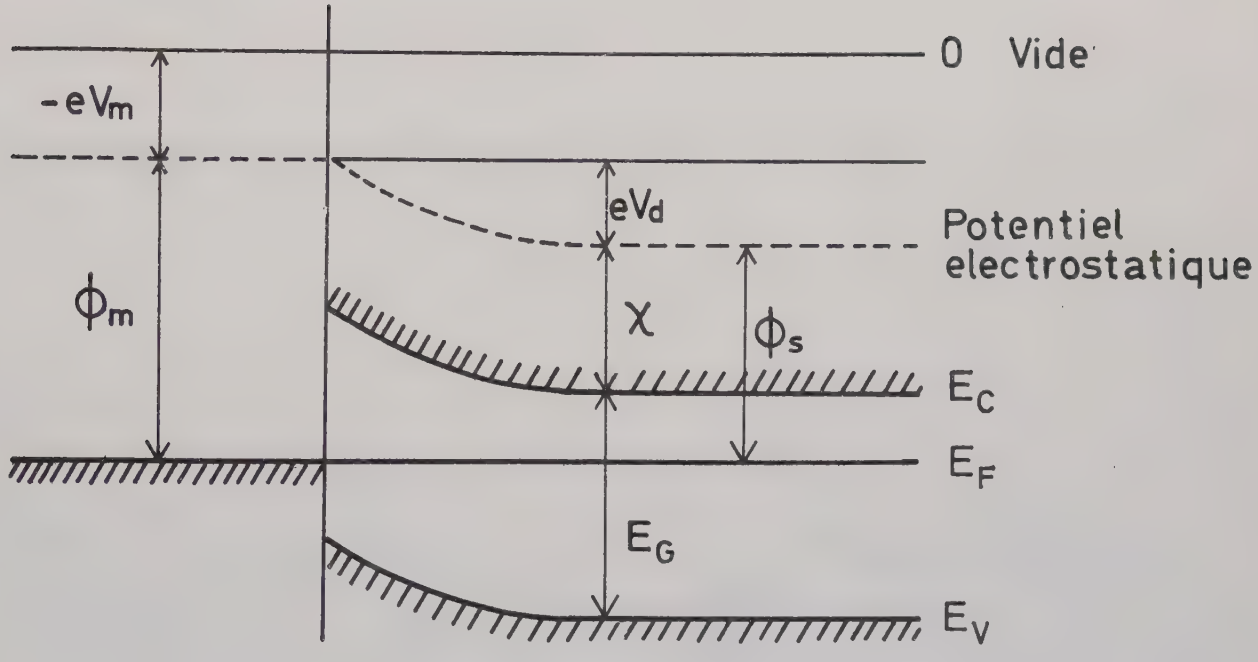
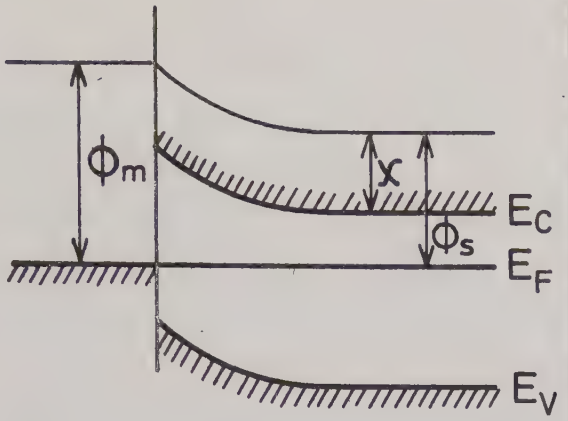
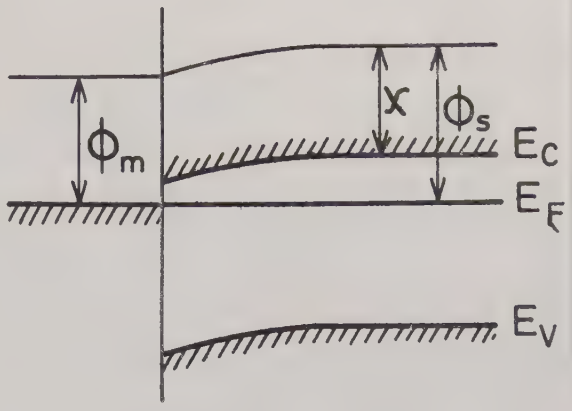


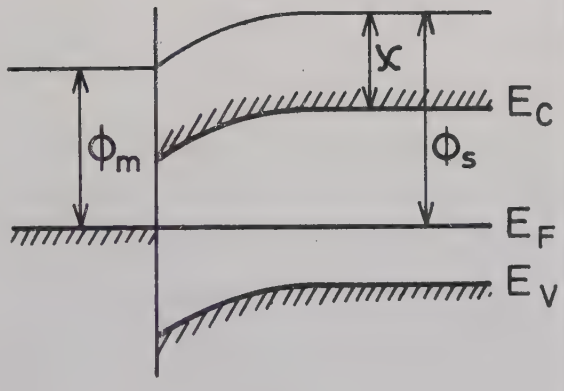
Fig. 1



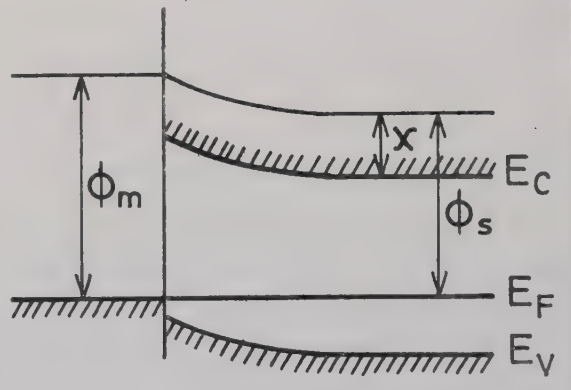
a.Redresseur.typeN. $\phi_m > \phi_s$



b. Ohmique.type N . $\phi_m < \phi_s$



c. Redresseur.type P. $\phi_m < \phi_s$



d. Ohmique.type P. $\phi_m > \phi_s$

Fig . 2

L'affinité électronique de CdTe a été déterminée par émission photoélectrique par SWANK [22], qui trouve 4,28 eV, et par SCHEER et VAN LAAR [23], qui trouvent 4,5 eV. TUBOTA et SUZUKI [51] donnent les hauteurs de barrière de Cu, Ag, Zn, Cd, In et Pb sur CdTe de type p, tandis que MEAD [52] les donne pour Au, Pt, Ag et Al évaporés sous vide sur CdTe de type n.

En réalité, il est difficile de prévoir la qualité d'un contact métal-semiconducteur à partir de l'affinité électronique du semiconducteur et des fonctions de travail des métaux. La situation se complique du fait de l'influence des états de surface qui modifient les répartitions de charges et de potentiel au voisinage de la surface du semiconducteur. Celle-ci constitue une discontinuité dans la périodicité du réseau, et il en résulte l'apparition d'états électroniques superficiels localisés.

Dans le cas de CdTe, comme dans celui des semiconducteurs à grand gap d'une façon générale, le travail de sortie réel peut varier considérablement en fonction de la position du niveau de Fermi, c'est-à-dire en fonction de paramètres comme, par exemple, le dopage, la température etc...

La surface du tellurure de cadmium, par ailleurs, est le siège de phénomènes d'oxydation. Une couche superficielle acceptrice et très résistante se développe en effet à l'air sur les cristaux de type n, tandis que, sur ceux de type p, une couche de même type, mais moins résistante que le matériau massif, se forme en surface [53] [54]. Quelques auteurs ont étudié ce phénomène et trouvé que la surface était enrichie par une impureté acceptrice [53] [55]. BODAKOV et al [53] font l'hypothèse de la création de lacunes de cadmium en surface, soit par une diffusion superficielle d'oxygène, d'où un excès de métalloïde, soit par exodiffusion de cadmium venant s'oxyder en surface. Pour leur part, COGHILL et al [56] envisagent, par études de diffraction électronique, la formation de TeO_2, mais estiment que cet oxyde, isolé de façon certaine, ne peut expliquer à lui seul les propriétés de surface de CdTe. VODOVATOV et al [57] trouvent par spectrométrie de masse des concentrations superficielles d'oxygène

de l'ordre de 10^{19} atomes par cm^3 sur CdTe et isolent par diffraction les raies caractéristiques de CdO et TeO_2, après diffusion d'oxygène, dans le matériau, dont ils déterminent le coefficient de diffusion

Le décapage chimique de la surface revêt ainsi une importance extrême Nous avons utilisé la solution de décapage préconisée par ICHIMIYA et al [58]. Deux solutions sont utilisées successivement : la solution A, HF : HNO_3 : $2H_2O$, attaque la surface à une vitesse d'environ 5µ/min., et laisse une couche superficielle de tellure amorphe ; la solution B, $7Cr_2O_7K_2 + 3SO_4H_2$, dissout cette couche et possède une vitesse d'attaque d'environ 10µ/min., laissant une surface brillante dont la qualité a été vérifiée cristallographiquement [58]. La durée de décapage est généralement d'environ 15 minutes pour la solution A, et 4 fois 3 minutes avec agitation dans des bains chaque fois renouvelés de la solution B ; environ 200µ sont ainsi enlevés par face. Les échantillons sont ensuite rincés dans plusieurs bains successifs d'eau ultra pure.

Notons qu'à cause de l'existence de barrières de potentiel aux joints de grain [59], l'utilisation de monocristaux est nécessaire.

L'or a été trouvé le plus favorable pour réaliser des contacts ohmiques sur les cristaux de type p [6] [51] [60]. Au, Pt ou Ag sont déposés par l'intermédiaire de leurs sels, Cl_3Au, Cl_4Pt et NO_3Ag, et donnent parfois de bons contacts. La soudure 60Sn-40Pb avec le flux Indalloy n° 4 [9], le tellure [54] et l'antimoine [60] sont également utilisés sur les échantillons de type p, de même que le cuivre, soit déposé par l'intermédiaire d'une solution organique de chlorures de cuivre, et de potassium [61], soit évaporé sous vide [62]. L'indium est généralement utilisé sur les cristaux de type n.

Nous avons essentiellement amélioré et adapté des procédés de soudure indiqués dans la littérature.

I.1.a.1. <u>Les cristaux de type n.</u>

Immédiatement après décapage chimique dans les solutions A puis B, le cristal, de dimension 8 x 2 x 2 mm ou

8 x 4 x 2 mm est disposé sur un creuset de graphite (fig. 3) de telle façon à se trouver en contact de billes d'indium de pureté 5 N5, de diamètre 1 mm pour les contacts aux extrémités et 5/10e mm pour ceux des faces latérales. Le creuset, tenant lieu de résistance électrique, se trouve dans une ambiance d'hydrogène limitée par une petite cloche de pyrex. Un chauffage de quelques secondes (5" environ), à une température un peu supérieure ($\sim$ 200°C) au point de fusion de l'indium, permet la réalisation simultanée des six contacts. Le développement, par diffusion, de la couche perturbée est ainsi minimisé par ce chauffage très bref sous atmosphère réductrice [63]. Une couche, correspondant à une diffusion superficielle d'indium existe cependant après soudure en surface, ainsi que nous l'avons pu vérifier par photoluminescence. Cette couche, peu résistante, peut court-circuiter les contacts et donner l'apparence de l'ohmicité. Aussi les contacts sont-ils masqués, par une laque de protection spéciale (NB 708 de chez Nobel Bozel), après quoi l'échantillon est décapé au brome - alcool, pendant 1'30" environ, ce qui enlève 100µ de CdTe sur chaque face.

Dans le cas d'échantillons de haute résistivité, de bons résultats ont été obtenus en soudant avec l'eutectique Cd-In, le cadmium ayant pour rôle de diffuser dans les couches superficielles et d'occuper les lacunes de cadmium responsables de la couche parasite.

I.1.a.2. Les cristaux de type p.

Sur ces cristaux, nous avons appliqué la méthode utilisée pour ZnTe et $ZnSe_xTe_{1-x}$ [64]. Après décapage chimique, on dépose sur l'échantillon, à l'emplacement des contacts, de petites gouttes de NO_3Li en solution aqueuse (10^{-1} mole/l). On dessèche ces gouttes en élevant la température de l'échantillon vers 40°C, puis on le chauffe, sous hydrogène, à 300°C, pendant quelques secondes. A cette température, NO_3Li réagit avec CdTe et laisse des traces grisâtres. Après rinçage à l'eau distillée, pour enlever l'excès de NO_3Li, on y dépose de l'or. On soude ensuite des

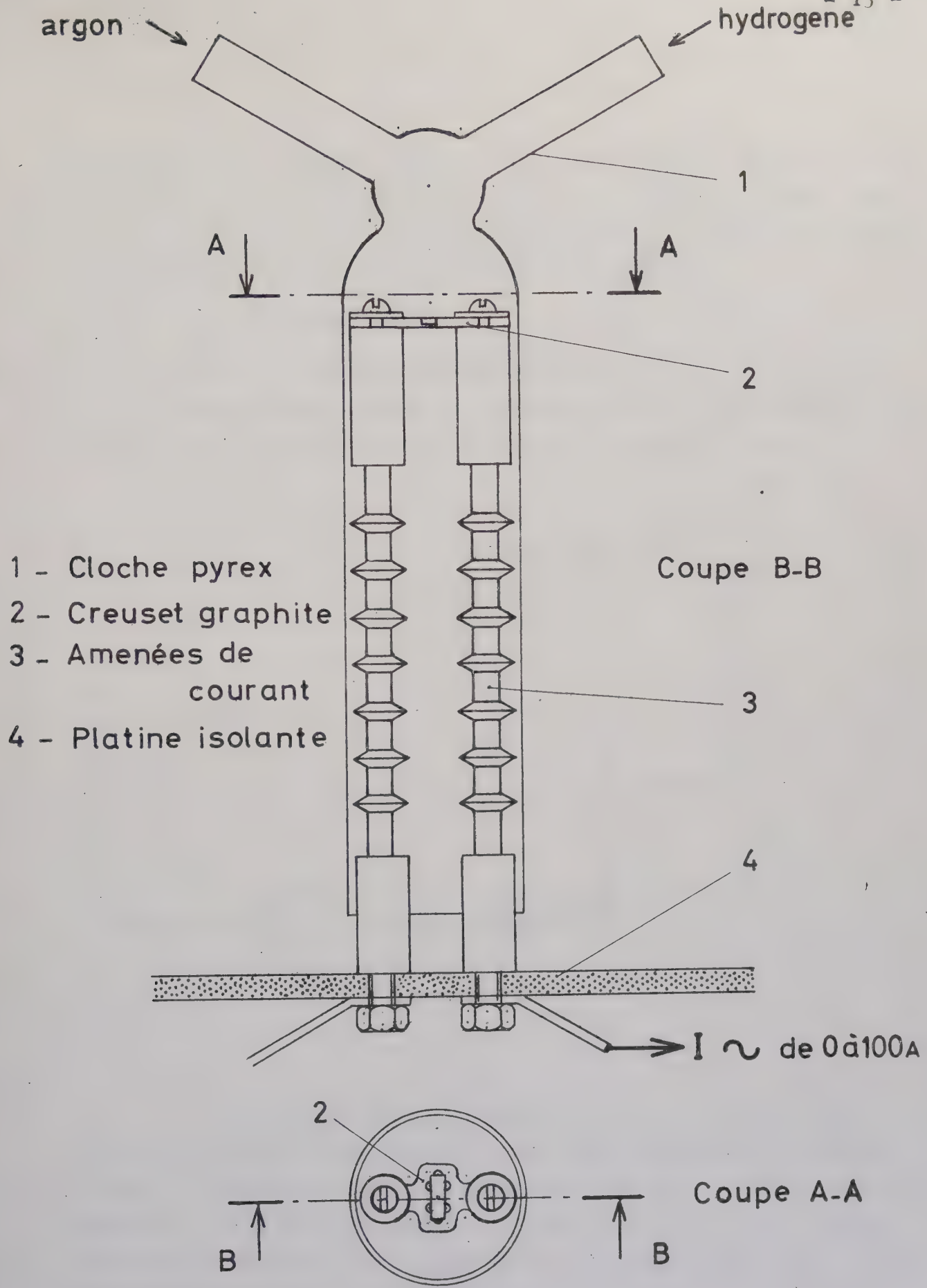

argon
hydrogene
1
A
A
2
1 - Cloche pyrex
2 - Creuset graphite
3 - Amenées de courant
4 - Platine isolante
Coupe B-B
3
4
I ~ de 0 à 100 A
2
Coupe A-A
B
B

Fig. 3

fils d'or, sur ce dépôt, avec de la soudure indium-argent, ou par thermocompression. Cependant ces contacts, ohmiques jusque vers 77°K, se dégradent dans le temps, probablement à cause du grand coefficient de diffusion du lithium dans CdTe.

I.1.b. Appareillage.

I.1.b.1. Principe de la mesure.

Nous avons adopté une géométrie parallèlépipédique des échantillons. Le principe de la mesure est résumé fig. 4.

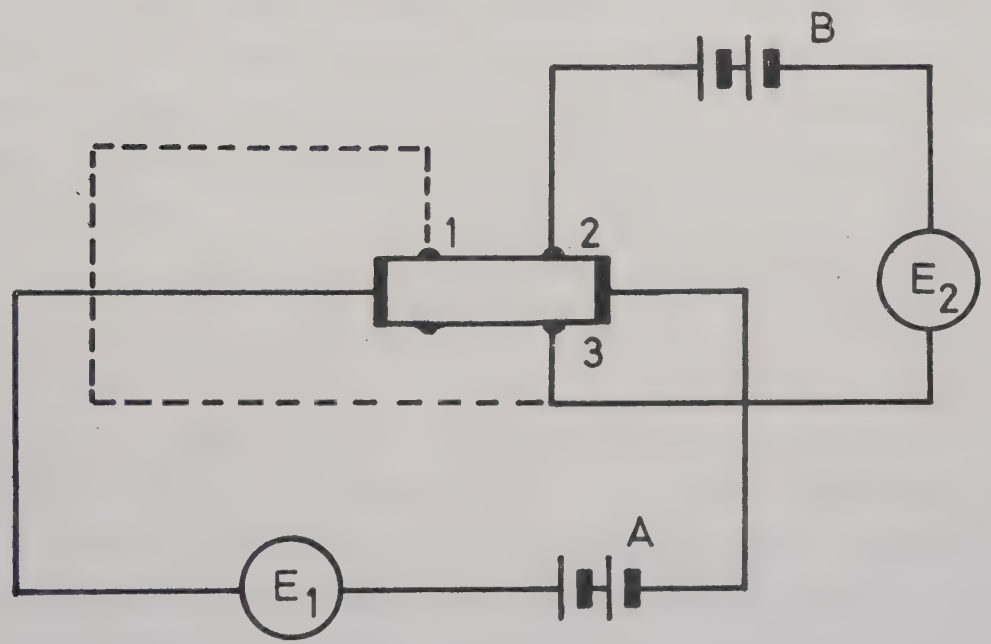


Fig. 4

Les mesures sont effectuées suivant ce schéma très simple, en courant continu, à l'aide d'électromètres à entrée flottante (Keithley 602), ce qui permet de s'affranchir complètement des délicats problèmes de masse, tout le circuit étant flottant. Le montage doit cependant être particulièrement soigné du point de vue de l'isolement et du blindage. L'électromètre E_1 mesure le courant passant dans l'échantillon quand on lui applique une tension grâce à la source variable A (0 à 1000 volts, par pile). L'électromètre E_2 mesure la tension de Hall, en posi-

tion 2-3, ou la chute ohmique de tension, en position 1-2. La source continue variable B (0 - 60 volts par pile) sert à compenser la tension résiduelle à champ nul entre les pattes de Hall, correspondant à un éventuel léger désalignement de celles-ci.

I.1.b.2. La cryogénie.

L'oxydation superficielle de CdTe à l'air et l'utilisation de fortes tensions d'alimentation, du fait des hautes résistivités, nécessitent de placer l'échantillon sous vide secondaire. Nous avons utilisé un miniréfrigérateur RC 1000 de la Sté de Machines Cryogéniques Philips et l'Air Liquide, où de l'hydrogène gazeux, préalablement filtré et refroidi à 77°K, subit une détente Joule-Thomson, dans un tube capillaire, ce qui entraîne sa liquéfaction. La queue du réfrigérateur est placée dans un cryostat pompé jusqu'à 10^{-3} Torr environ, fig. 5. Ce vide s'améliore, lors de la mise en froid, par cryopompage. L'échantillon est appliqué à l'aide de graisse à vide sur une plaquette d'oxyde de béryllium, graisse à vide et oxyde de béryllium étant bons conducteurs thermiques et isolants électriques. La plaquette de bérycer est reliée à la queue du réfrigérateur par un étrier d'acier inoxydable, qui découple la source de froid d'une source de calories constituée par une résistance électrique fixée à l'extrémité de la plaquette de bérycer. Par chauffage, on peut ainsi obtenir des paliers de température sans faire "décrocher" le réfrigérateur. Cet étrier est le lieu d'un important gradient thermique qui se traduit par une chute de 15°C environ, la température minimale obtenue sur la plaquette étant de l'ordre de 35°K.

I.1.c. Exploitation des mesures.

Dans le cas simple d'une conduction extrinsèque, cas de CdTe entre 35 et 300°K, les mesures simultanées de la résistivité et de l'effet Hall permettent le calcul de σ, n et μ.

De la valeur de ces trois paramètres, on peut déduire plusieurs renseignements concernant le matériau semiconducteur :

A. écran thermique
B. enveloppe de cryostat
C. hydrogène liquide
D. joint indium
E. 6 vis - longueur 6
F. vide
G. oxyde de béryllium
H. échantillon
I. chaufferette
J. acier inox

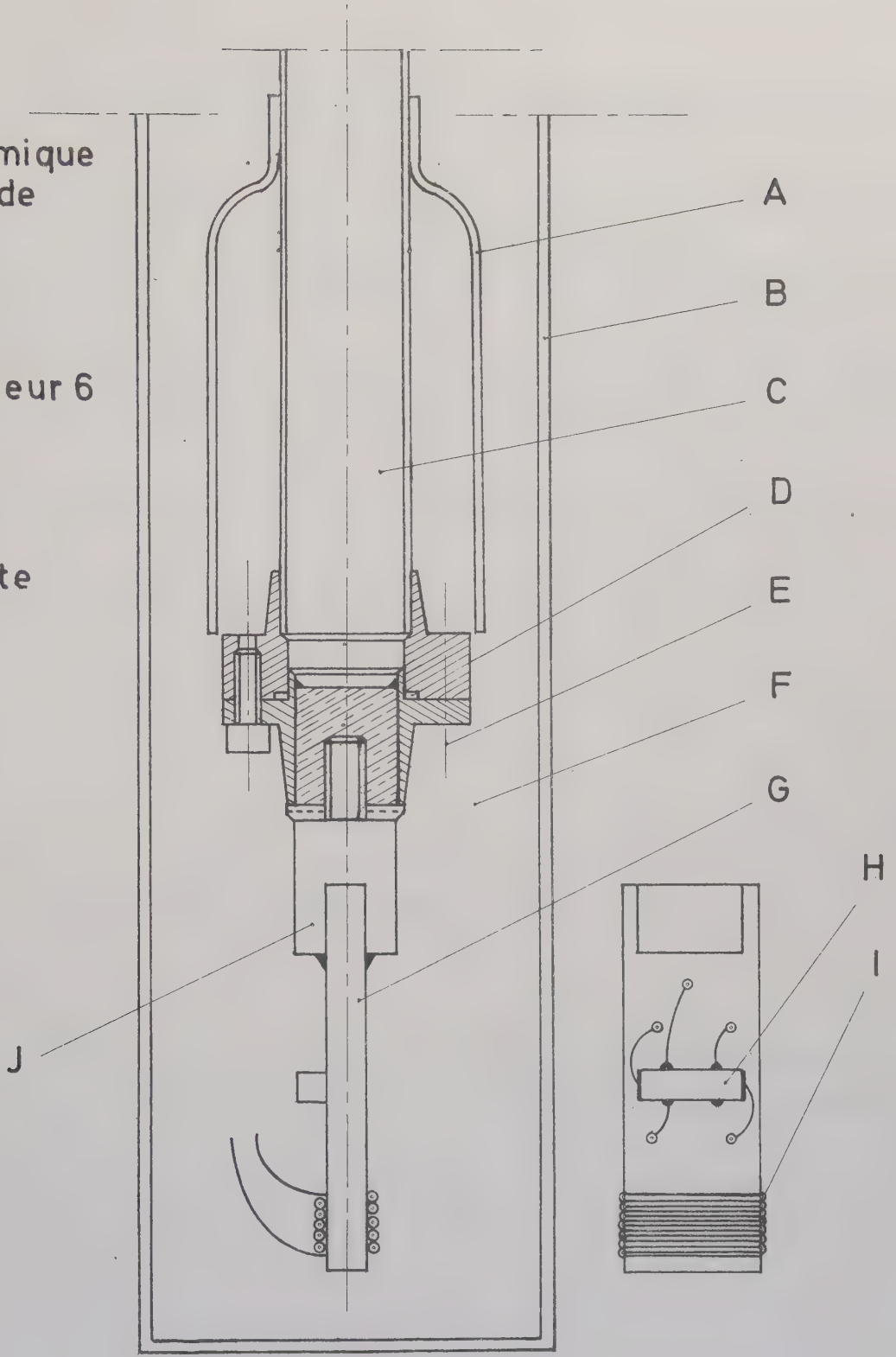


Fig. 5

a) les niveaux d'énergie des états donneurs ou accepteurs,

b) la concentration en atomes donneurs et accepteurs,

c) le mode de diffusion des porteurs libres,

d) d'une manière générale des indications sur la "pureté" du matériau.

La détermination des niveaux d'énergie peut être effectuée de la façon suivante, par exemple sur les échantillons de type p.

Considérons le schéma de bandes simple ci-dessous :

D^+ représente les donneurs ionisés, en concentration N_D, A^- les accepteurs ionisés, A les accepteurs neutres, d'énergie d'ionisation E_A.

La situation est décrite par l'équation :

$$A \rightleftharpoons A^- + p$$

à laquelle on applique la loi d'action de masse :

$$\frac{p[A^-]}{[A]} = \frac{N_v}{g} \exp - E_A/kT$$

avec

$N_v = 2\ (2\pi\ m^* kT/h^2)^{3/2}$, g : facteur de dégénérescence de spin, dépendant de la nature du défaut.

Par ailleurs on a :

$$p = [A^-] - N_D \quad , \quad N_A = [A] + [A^-]$$

D'où :

$$\frac{p\,(p + N_D)}{N_A - p - N_D} = \frac{N_v}{g} \exp - E_A/kT \qquad (1.1.1)$$

A basse température, p étant petit vis-à-vis de N_D et $(N_A - N_D)$, on arrive à l'expression :

$$p/T^{3/2} = 2\,(2\pi\, m^*\, k/h^2)^{3/2}\, \frac{N_A - N_D}{g\, N_D} \exp - E_A/kT$$

Ainsi la pente $d(\log (p/T^{3/2}))/d(1/T)$ conduit à E_A. g est égal à 3/2 ou 4 suivant qu'on a affaire à un double ou à un simple accepteur.

Une analyse identique pour les échantillons de type n, dans la région d'ionisation thermique, conduit à :

$$n = g\, \frac{N_D - N_A}{N_A}\, N_c \exp - E_D/kT \qquad (1.1.2)$$

avec

$$N_c = 2\,(2\pi\, m^*\, kT/h^2)^{3/2}$$

I.2. Photoluminescence.

I.2.a. Principe de la méthode.

La photoluminescence est une émission lumineuse provoquée par l'absorption de radiations. Un schéma typique de niveaux d'énergie est représenté ci-contre, fig. 6. Le système émetteur est porté par l'excitation depuis le niveau fondamental

Fig. 6

jusqu'au niveau excité. Le retour sur le niveau fondamental s'effectue avec émission de lumière. Si le système est un matériau isolant, une radiation d'énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite peut porter un électron dans la bande de conduction et créer un trou dans la bande de valence. La recombinaison de la paire électron-trou produit l'émission d'un photon dont l'énergie est de l'ordre du gap.

La luminescence est souvent due à l'introduction, sous forme de traces, d'une impureté dite luminogène ou activateur. Ces impuretés introduisent des niveaux isolés dans le gap (fig. 7).

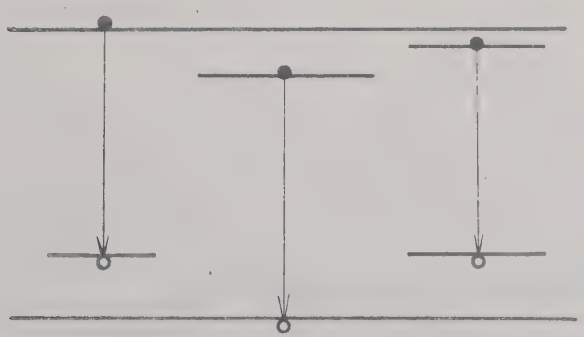


Fig. 7

Les écarts à la stoechiométrie du matériau (présence de lacunes ou d'atomes en site interstitiel) produisent aussi des niveaux localisés qui peuvent jouer le rôle de luminogène. La structure du spectre d'émission dépend alors des niveaux de la bande interdite.

L'intensité des raies est déterminée par la probabilité de transition entre les différents états initiaux et finaux des électrons. On peut avoir des transitions purement radiatives (émissions de photons), purement non radiatives (émissions de phonons), mais on peut trouver aussi l'émission d'un photon accompagné d'un ou plusieurs phonons.

Puisque cette transition doit remplir la loi de conservation de l'énergie on aura à basse température :

$$h\nu = \Delta E - n \hbar \omega$$

ΔE est l'énergie totale perdue par l'électron, $h\nu$ l'énergie du photon émis, $h\omega$ l'énergie du phonon, et n le nombre de phonons émis. Pour un matériau à gap direct la transition est verticale sur la courbe $\epsilon(k)$ [65]. Puisque les photons ont une impulsion très petite, les phonons émis auront un $k = 0$ (et $\omega \neq 0$), ce sont donc des phonons optiques. Les spectres des composés II-VI présentent effectivement des pics dont l'écart est l'énergie des phonons optiques à $k = 0$.

On peut aussi avoir, dans la région proche du gap, une structure due à la présence d'excitons. Quand un électron quitte la bande de valence, il laisse un trou avec lequel il peut interagir par attraction coulombienne. Le système de deux particules électron-trou constitue un exciton; les états électroniques sont non conducteurs. La solution de l'équation de Schrödinger du système donne un spectre d'énergie analogue à celui de l'atome d'hydrogène : $\epsilon_n = - G/n^2$. Pour $n = \infty$, l'exciton se dissocie et l'électron rentre effectivement dans la bande de conduction.

Nous avons étudié les processus de recombinaison radiative qui apparaissent en bord de bande (région proche du gap). Ils deviennent importants à basse température et sous forte excitation.

Ces émissions peuvent être dues :

- soit à l'annihilation d'excitons localisés sur des défauts, ionisés ou neutres, à comportement souvent hydrogénoïde (émission bleue de CdS),

- soit à des transitions défauts-bande,

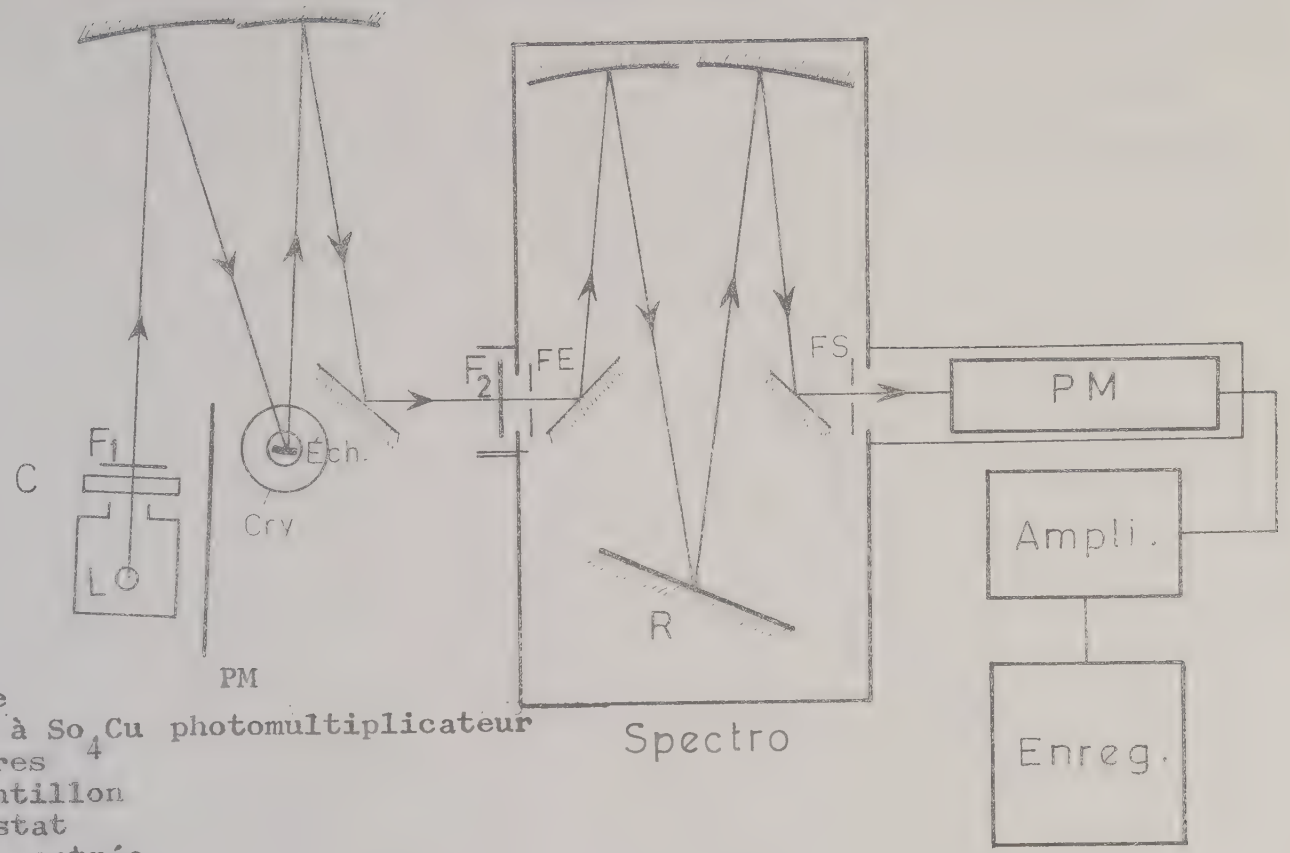
- soit à des transitions entre défauts, qui ont, dans les composés II-VI, une forte probabilité de se produire (émission verte de CdS).

I.2.b. Description sommaire de l'appareillage.

L'appareillage est schématisé fig. 8. La luminescence est excitée par une lampe à haute pression de vapeur de mercure, ou par une lampe au xénon, dont le rayonnement, aux longeurs d'onde supérieures à 0,65µ, est éliminé par une solution de sulfate de cuivre. L'échantillon est immergé dans le liquide cryogénique, azote, hydrogène ou hélium, contenu dans un cryostat en pyrex . Un filtre, F_2, élimine toutes les longueurs d'onde inférieures à 0,7µ. Le spectromètre à réseau utilisé possède une dispersion de 30 Å/mm. La détection est assurée par un photomultiplicateur - soit RCA 7102, refroidi à - 20°C, pour diminuer le bruit et le courant d'obscurité, soit EMI 9558 B, parfois refroidi à - 60°C - suivi d'un amplificateur galvanométrique SEFRAM puis d'un enregistreur potentiométrique MECI.

I.2.c. Problème des surfaces.

Du fait de l'extrême sensibilité du tellurure de cadmium à l'oxygène de l'air, nous avons porté une attention particulière à la préparation des surfaces des échantillons. La profondeur de pénétration de la lumière excitatrice pouvant être estimée à 1µm [66] (compte tenu de la longueur de diffusion de l'ordre de 1µ), il était par conséquent primordial de déterminer les conditions conduisant à des spectres caractéristiques du matériau massif et non pas seulement de la surface. Pour ce faire, nous avons mis au point un petit dispositif permettant le clivage des échantillons dans l'hélium liquide, ce qui empêche ainsi tout contact du plan étudié avec l'atmosphère. Les spectres obtenus sont pratiquement identiques, mais de résolution supérieure, à ceux obtenus à partir d'une surface décapée chimiquement (fig.9). Si le plan de clivage est laissé plusieurs jours à l'air, son spectre de luminescence prend l'aspect de celui établi sur une surface polie chimiquement (notons que les solutions d'attaque chimique de CdTe sont toutes oxydantes). La résolution des spectres associés à une surface avec un poli optique obtenu mécaniquement est très médiocre.



L lampe
C Cuve à So_4Cu photomultiplicateur
F filtres
Ech échantillon
Cry cryostat
FE fente entrée
FS fente sortie
R réseau

Fig. 8

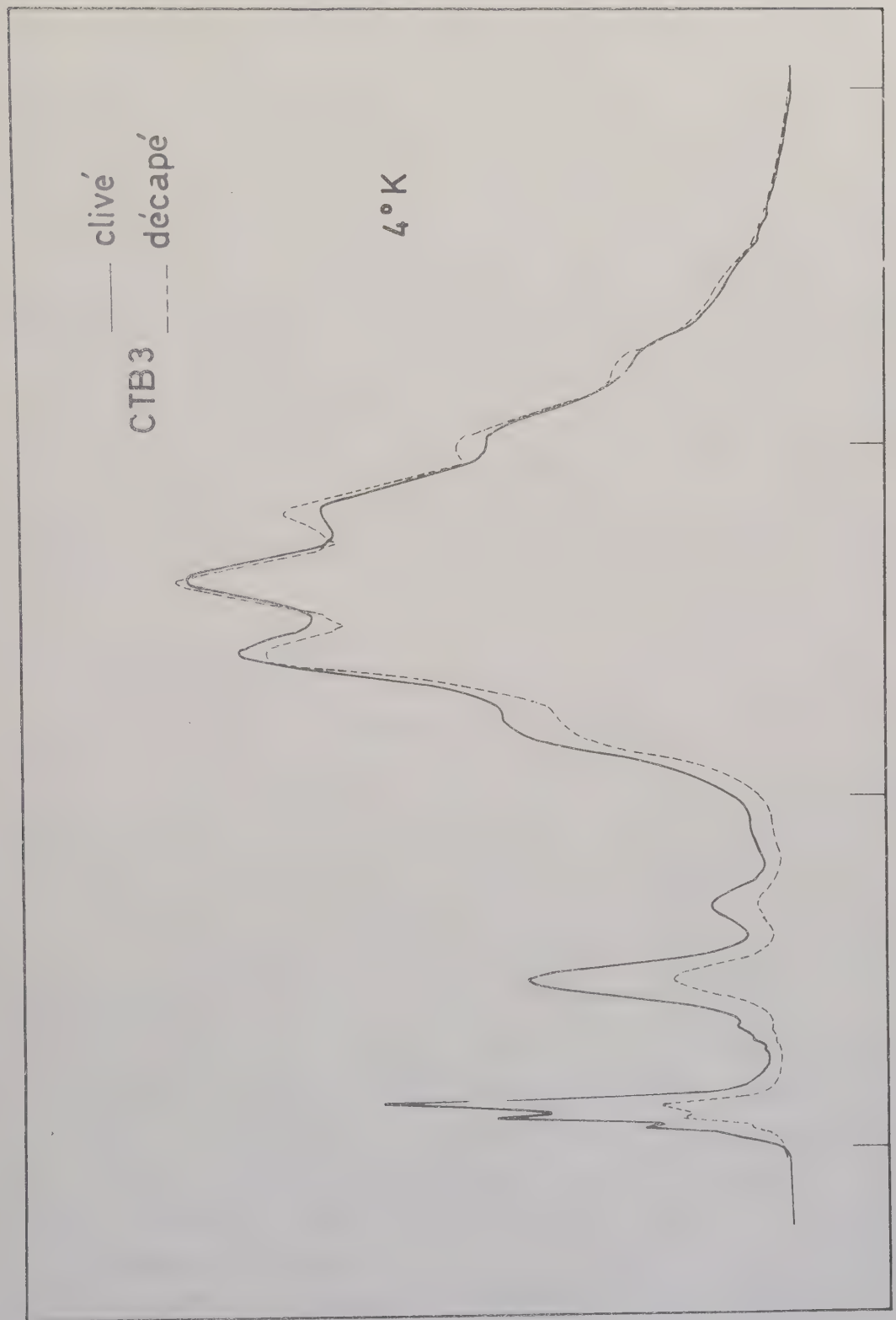


Fig. 9

Nous avons également étudié l'évolution des spectres en fonction du temps d'exposition à l'air d'une surface obtenue par clivage ou par décapage chimique. On observe une diminution de l'intensité émise d'environ 50 %, après 24h, pour les raies comprises entre 1,50 et 1,58eV, tandis que les raies du groupe centré sur 1,42 eV s'affaiblissent plus rapidement. Cet affaiblissement se poursuit pour des temps supérieurs à 24h. Il semble être dû à une diminution des durées de vie non radiatives en surface.

En définitive, les échantillons étudiés, tous monocristallins, ont été mesurés soit après clivage dans le liquide cryogénique, ce qui a pour inconvénient d'être destructif, soit après décapage chimique dans la solution 7 $Cr_2O_7K_2$ + 3 SO_4H_2 [58], effectué juste avant immersion du cristal dans le liquide cryogénique.

I.3. Photocapacitance.

I.3.a. Principe de la méthode.

La détection de niveaux pièges par l'observation des variations de capacité d'une diode de Schottky sous illumination monochromatique a été précédemment démontrée [67] [68] [69] [70]. Le principe de la méthode est illustré fig. 10.

Considérons une barrière de Schottky réalisée sur un semiconducteur contenant deux niveaux pièges E_{t_1} et E_{t_2}, et polarisé par une tension inverse V_i. Sous l'influence d'une illumination monochromatique, deux effets distincts peuvent survenir : des photons d'énergie $h\nu_1$ excitent des électrons vers le niveau E_{t_1}. Les trous laissés dans la bande de valence sont balayés par le champ électrique. De plus, si la température est suffisamment basse, les électrons amenés sur le niveau 1 ne sont pas émis dans la bande de conduction. En conséquence, la charge d'espace positive dans le semiconducteur décroît, et de même la capacité. Au contraire des photons d'énergie $h\nu_2$ enlèvent des électrons du niveau 2 qui sous l'influence du champ électrique,

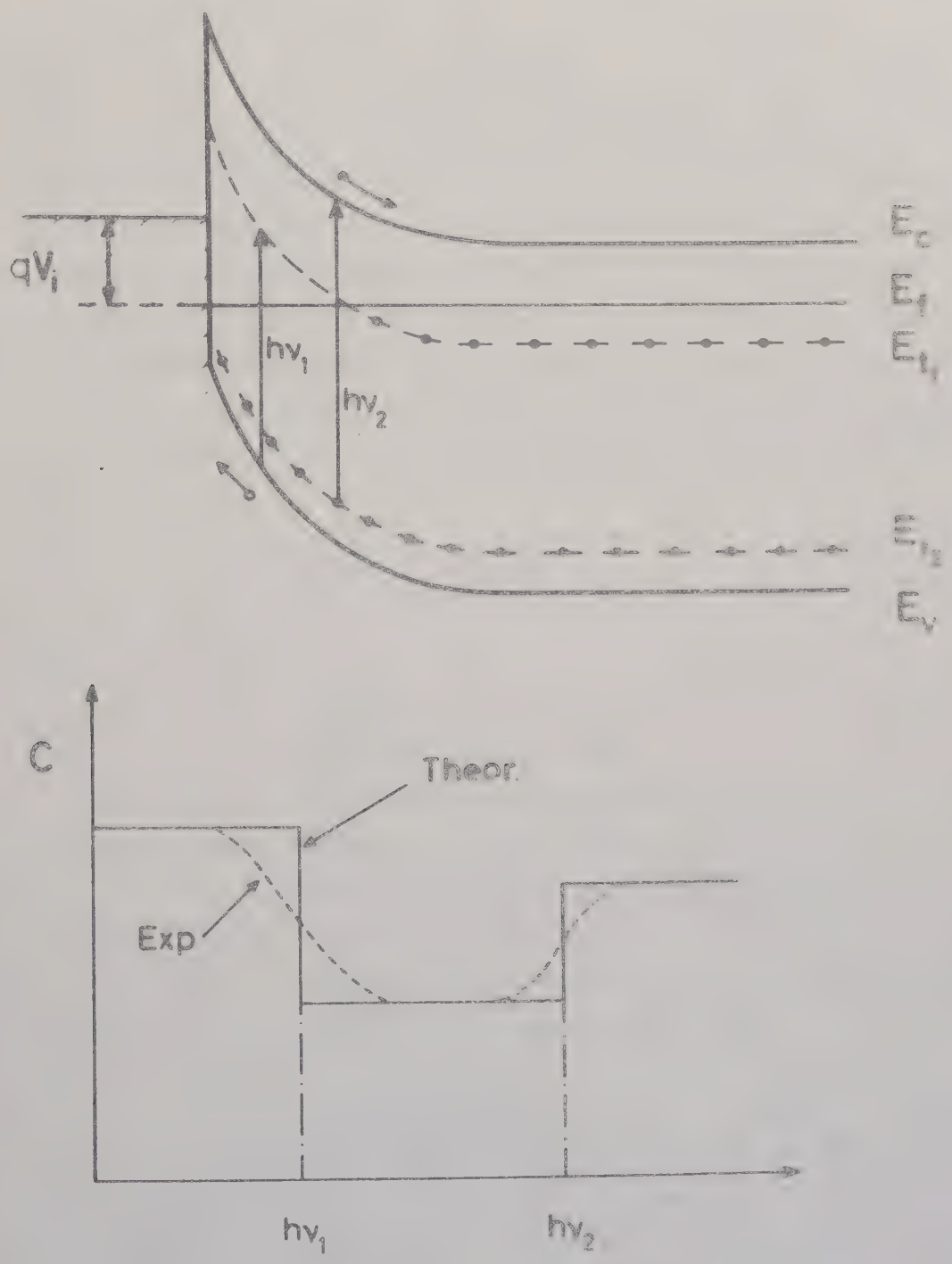


Fig. 10

sont ensuite extraits de la région de charge d'espace : la charge positive augmente, ce qui est révélé par une augmentation de capacité. Naturellement, les niveaux localisés ne sont pas infiniment étroits mais sont répartis sur une bande, ayant, par exemple, une forme gaussienne [67]. Celà conduit aux variations de capacité progressives observées expérimentalement. Le point d'inflexion, vu sur chaque courbe, est utilisé pour définir la position d'énergie moyenne du niveau étudié. Une meilleure approximation peut être obtenue à partir des variations du carré de la capacité, qui est directement proportionnel à la concentration en impuretés ionisées dans la zone de charge d'espace. La capacité d'une diode P^+N (barrière de surface sur un matériau de type N) polarisée en inverse est en effet donnée par la formule :

$$C^2 = S^2 \frac{\varepsilon q}{2} \frac{1}{|V| + V_1} N \qquad (1.3.1)$$

avec

C	capacité
S	surface de la diode
ε	constante diélectrique
q	charge de l'électron
V	différence de potentiel appliquée
V_1	hauteur de barrière à l'équilibre
N	concentration "effective" de centres ionisés positivement, soit $N_D - N_A$.

I.3.b. Appareillage.

La mesure continue de la capacité a été réalisée suivant le schéma de principe de la figure 11.

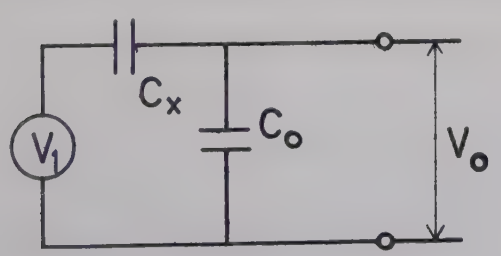


Fig. 11

C_x est la capacité à mesurer et C_o une capacité de valeur connue. Une tension alternative est appliquée à la capacité C_x, en série avec C_o. La tension mesurée sur C_o est :

$$V_o = V_1 \cdot C_x/(C_o + C_x)$$

Si $C_o \gg C_x$, $V_o = V_1 \cdot C_x/C_o$, soit $V_o/V_1 = A\, C_x$ où A est une constante. Il est nécessaire de considérer l'effet de la conductance en parallèle avec C_x. Si cette conductance est $G_x \ll \omega\, C_o$, $V_o = V_1 \dfrac{-j\, G_x/\omega + C_x}{C_o}$. V_o peut être représentée par deux tensions : l'une en phase avec V_1 : $V_1 C_x/C_o$, l'autre en quadrature avec V_1 : $V_1 G_x/\omega C_o$. Ces deux tensions peuvent être mesurées à l'aide d'un détecteur de phase.

Dans le cas où l'on désire appliquer une tension continue de polarisation à la diode C_x, on peut remplacer la capacité standard C_o par une résistance de valeur égale à $1/\omega C_o$; c'est alors la tension V_o en quadrature avec V_1 qui est proportionnelle à C_x.

Notre montage est schématisé fig. 12. La fréquence de la tension d'alimentation était généralement de 90 kHz.

La diode étudiée était placée dans un cryostat et éclairée par la lumière monochromatique issue d'un spectromètre à haute résolution (12 Å/mm).

I.3.c. <u>Réalisation et caractéristiques générales des diodes de Schottky.</u>

Nous avons obtenu de bonnes diodes en évaporant, sous vide secondaire, de l'or, sous la forme d'une tache circulaire de 1 mm de diamètre environ sur un échantillon décapé à l'alcool bromé comportant déjà un contact indium ohmique sur l'autre face.

Une caractéristique typique I - V est présentée fig. 13, pour un échantillon de haute pureté. L'avalanche survient en inverse à 800 volts, avec un courant de 2 µA. La résistance directe est de l'ordre de 6 kΩ. Ces diodes suivent assez correctement la loi $1/C^2 = \alpha\, V_i$, fig. 14, ce qui permet la détermination de N grâce à la formule (1.3.1). Les valeurs de N ainsi déterminées sont souvent assez différentes de celles obtenues par effet Hall. Ainsi le tableau suivant donne à température ambiante les valeurs de N obtenues à partir des mesures de capacités, notées N_c, en regard de celles, N_H, obtenues de l'effet Hall. Les différences n'excèdent pas un facteur 10, et sont pro-

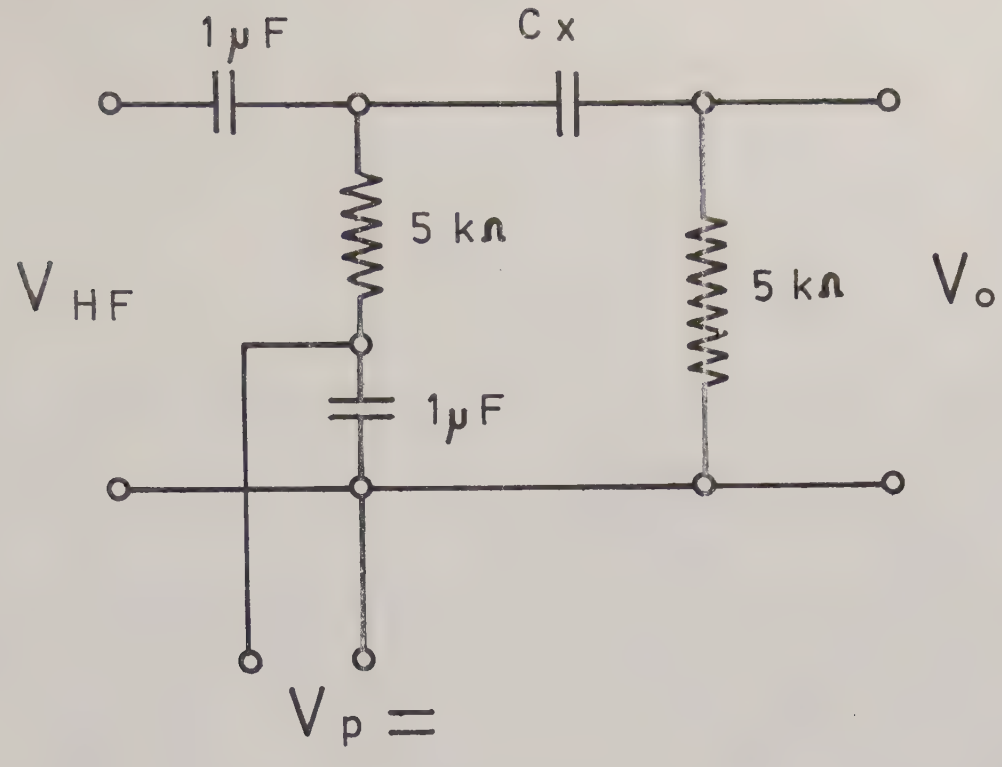
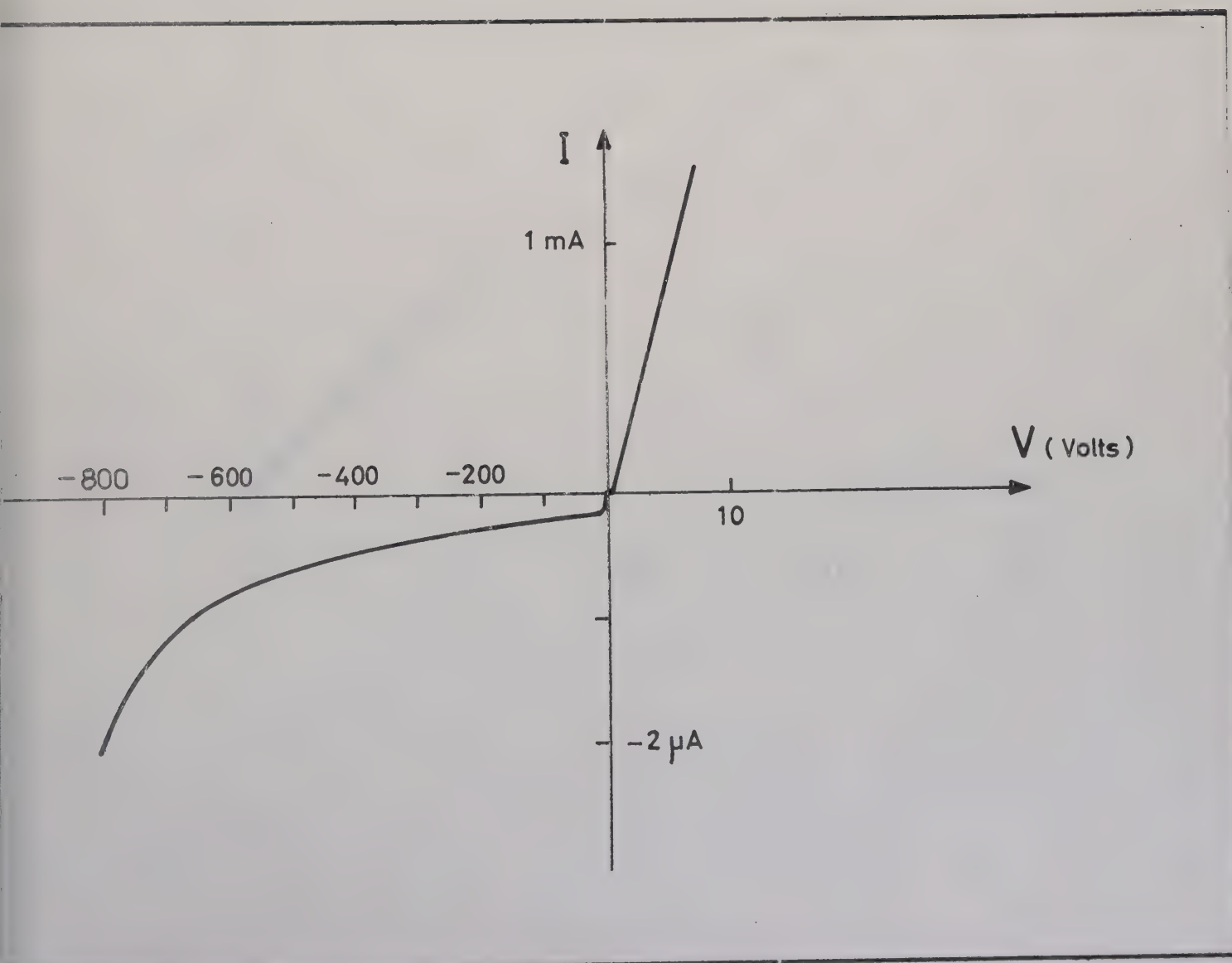


Fig. 12



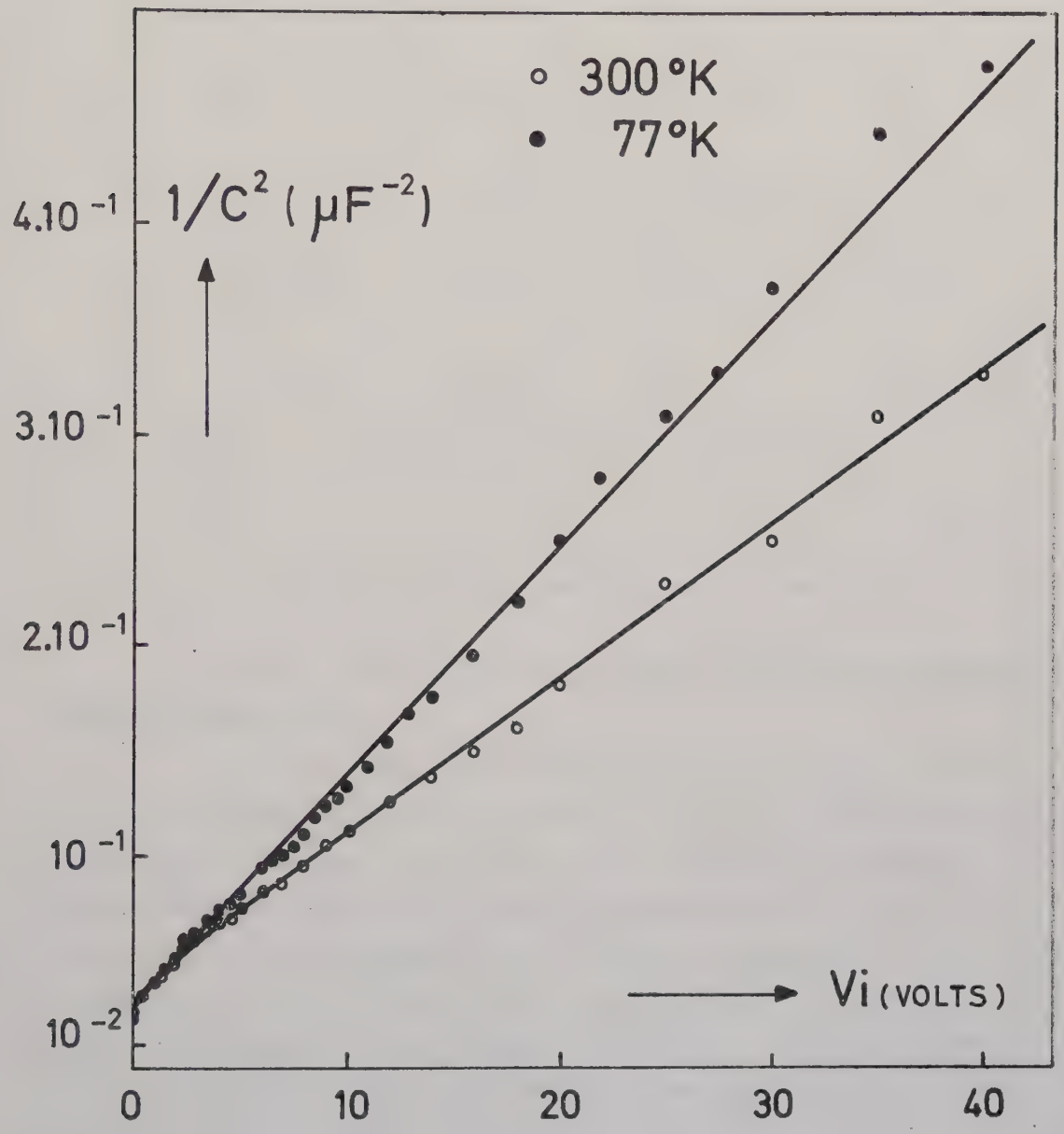


Fig. 14

bablement liées à la présence de niveaux profonds.

Nom	N_c	N_{II}
11 A3	$1,6.10^{15}$	$1,2.10^{14}$
10 A5	3.10^{13}	$2,1.10^{14}$
14 A4	$4,9.10^{14}$	$6,2.10^{14}$
14 A2	$5,7.10^{15}$	$4,8.10^{14}$
CT 74	$6,8.10^{15}$	$1,77.10^{16}$
85 A45	$6,5.10^{16}$	$7,6.10^{17}$

I.3.d. Etude du mécanisme du phénomène de photocapacitance dans CdTe.

Dans une diode de Schottky maintenue à basse température, sous polarisation inverse et avant toute illumination, certains centres se trouvent dans un état métastable. L'énergie thermique des électrons n'est pas suffisante pour qu'ils puissent transiter thermiquement des centres accepteurs vers la bande de conduction. La neutralisation des centres considérés, par illumination, conduit à un régime permanent stable. Ainsi la suppression de l'illumination devrait conserver la valeur de la capacité obtenue après illumination. Ceci est constaté pour les centres profonds mis en évidence dans GaAs par exemple [67]. Dans le tellurure de cadmium, pour lequel nous n'avons obtenu des effets de photocapacitance suffisamment résolus que pour des niveaux superficiels, la capacité, après retour à l'obscurité, prend une valeur différente de celle sous illumination. Le cycle d'évolution de la capacité est présenté fig. 15.

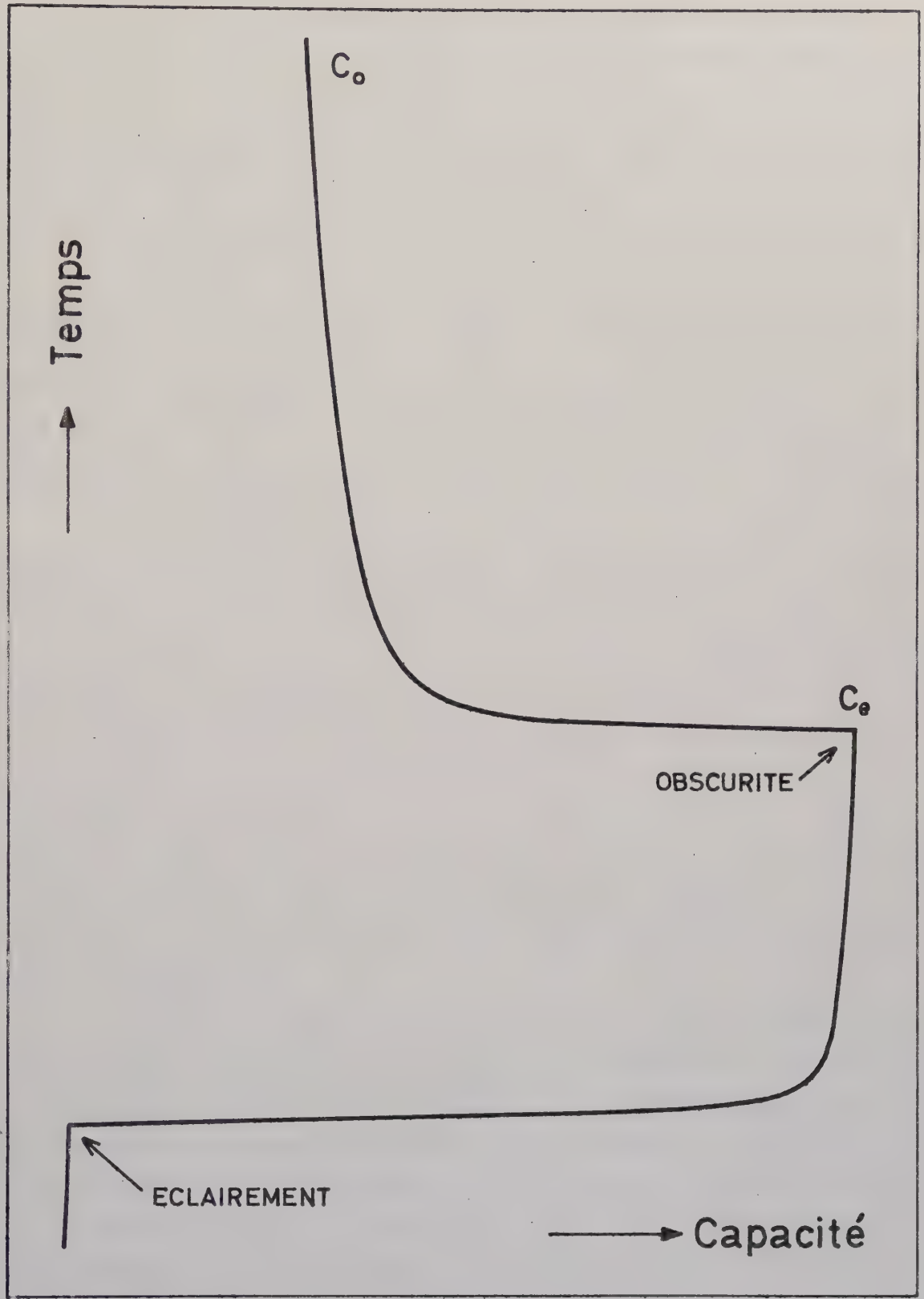


Fig. 15

Nous avons porté, fig. 16, le logarithme de ΔC, différence $C_e - C_o$ de la capacité sous éclairement moins la capacité après retour à l'obscurité, en fonction de la racine carrée du champ électrique dans la zone de charge d'espace, pour une lumière excitatrice de nombre d'onde 12700 cm^{-1} avec :

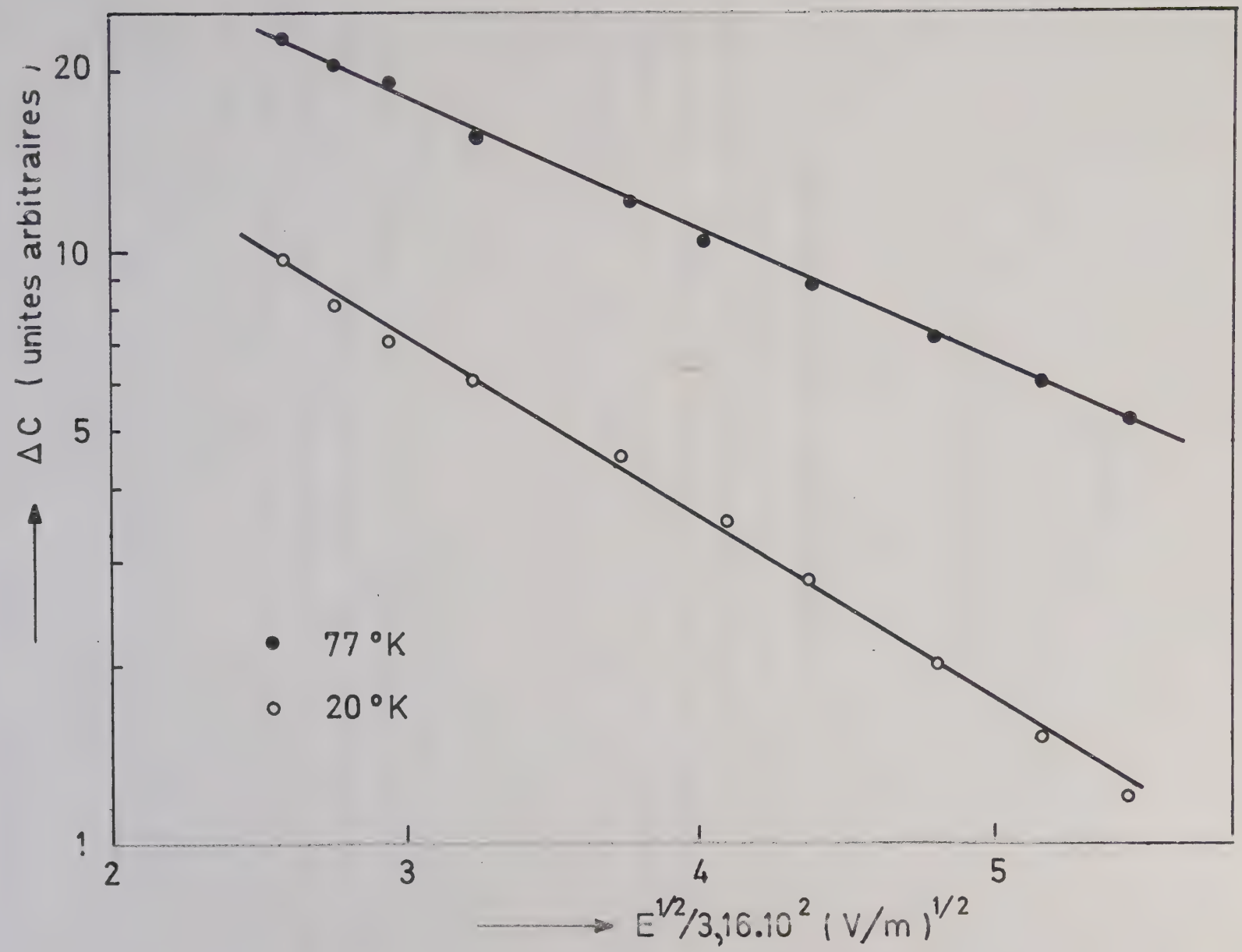
$$E = \frac{V_i + V_b}{d}$$

V_i tension de polarisation inverse, V_b barrière de potentiel de la diode à l'équilibre, d largeur de la zone de charge d'espace telle que $d = \frac{\varepsilon \varepsilon_o S}{C}$ avec $\varepsilon_o = 1/36\pi\ 10^9$, ε = constante diélectrique, S = surface de la diode, C = capacité de la diode.

La loi observée du type $\Delta C \propto Ae^{-\alpha\sqrt{E}}$ correspond au mécanisme de Frenkel d'ionisation thermoélectronique tel qu'il a été étudié par exemple dans des cristaux de GaSe : variation de la conductivité des cristaux avec le champ électrique [71]. Dans cette loi , $\alpha = \frac{e\sqrt{e}}{2kT\sqrt{\varepsilon\ \varepsilon_o}}$ (e charge de l'électron). A 77°K, la valeur calculée est de $3,24.10^{-3}$, tandis que la valeur expérimentale est de $2,55.10^{-3}$. L'accord est moins bon à 20°K : α $1,25.10^{-2}$ pour la valeur calculée, $1,64.10^{-3}$ pour la valeur expérimentale. Cette dernière valeur peut, cependant, être fortement entachée d'erreur à cause des constantes de temps des phénomènes extrêmement grandes à 20°K au point que nous n'avons pas toujours atteint l'équilibre.

Ainsi, l'effet de l'illumination est de faire transiter des électrons d'un niveau accepteur, par exemple, vers la bande de conduction où ils sont entraînés, ce qui se traduit par une augmentation de capacité. Mais, simultanément, intervient un effet antagoniste : le passage d'électrons de la bande de valence sur le centre accepteur considéré, sous l'effet du champ électrique régnant dans la région de charge d'espace polarisée, dont la conséquence est une dimunution de capacité.

Les effets observés seraient ainsi le résultat de la compétition entre deux effets antagonistes.


ΔC (unites arbitraires)
20
10
5
1
2
3
4
5
77 °K
20 °K
E^1/2/3,16.10^2 (V/m)^1/2

CHAPITRE II

PREPARATION DU COMPOSE

II .1. Diagramme de phase - stoechiométrie.

La projection T - x du diagramme de phase de CdTe est représentée fig. 17. A cette échelle n'apparaît pas, sur ce graphique, le domaine d'homogénéité de CdTe. Par mesures électriques DE NOBEL [6], a déterminé l'écart à la stoechiométrie maximal de CdTe, et le trouve voisin de 10^{17} atomes par cm^3 tant du côté cadmium que du côté tellure. Le domaine d'homogénéité serait centré sur la composition stoechiométrique avec un point de fusion maximal du côté tellure. Notons que cette non concordance entre le point de fusion maximal et la composition stoechiométrique est le cas général. Le point de fusion maximal correspond en effet à l'énergie libre minimale pour le composé, ce qui survient généralement pour une composition différente de la composition stoechiométrique. Cette détermination du domaine d'homogénéité par mesures électriques a l'inconvénient de faire abstraction des défauts non électriquement actifs. Plus récemment, METVEDEV et al [72] trouvent, par des mesures de densité, tenant donc également compte des défauts neutres, un domaine d'homogénéité de 10^{-1} atomes %, soit 10^{20} atomes par cm^3 de chaque côté de la composition stoechiométrique.

La projection pression - température du diagramme de phase, ou ligne des trois phases, fig 18, pour le système Cd-Te [73] donne les températures de solidification de CdTe en fonction de la pression partielle de cadmium. La pression $P_{Cd}(min)$ est la pression de cadmium correspondant à la pression totale minimale ($P_{Cd}(min) = 2/3\ P_{tot.}(min)$) au-dessus de CdTe. La ligne P^{o}_{Cd} est

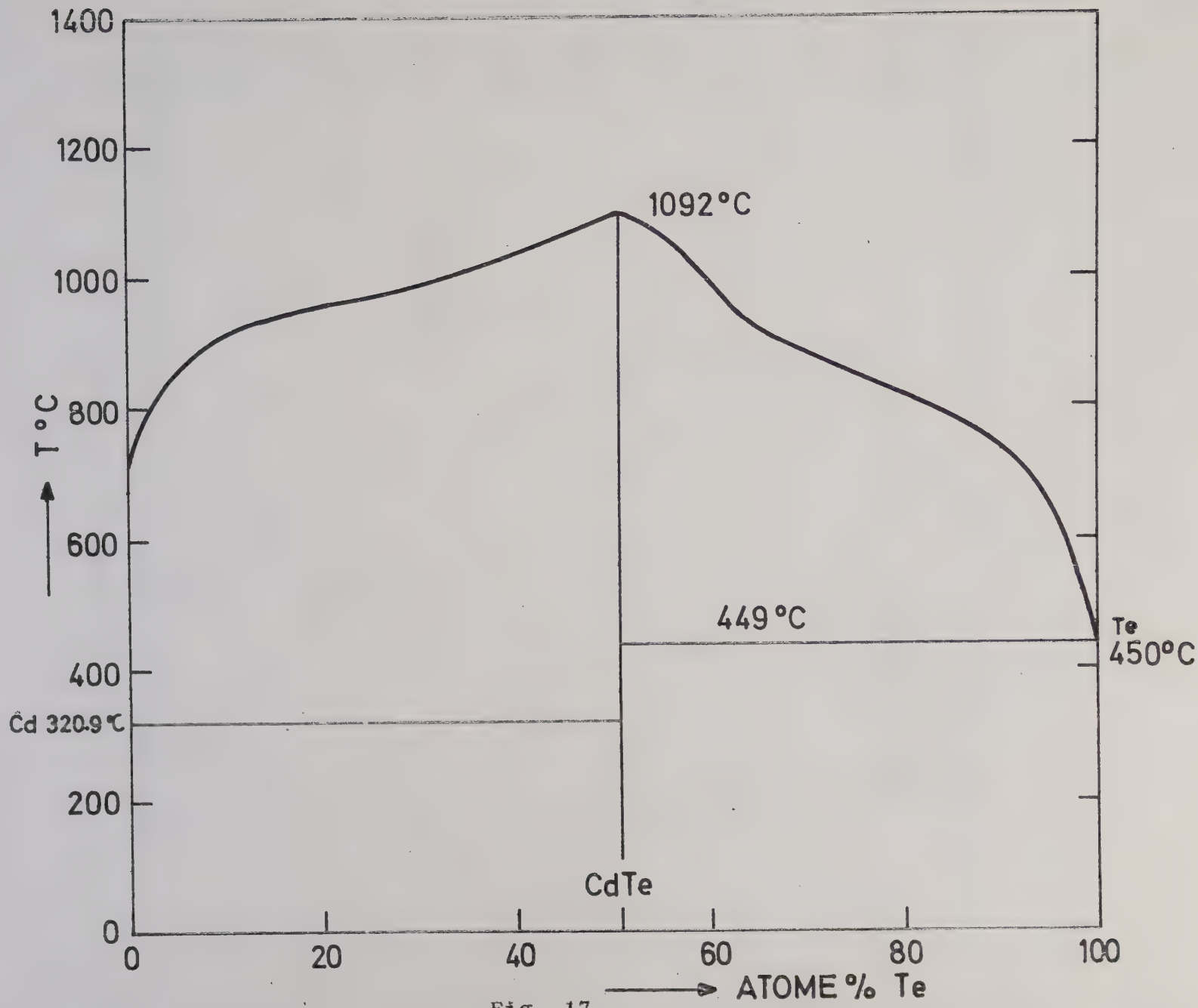

1400
1200
1000
800
600
400
200
0
T °C
1092 °C
449 °C
Te
450°C
Cd 320.9 °C
CdTe
0
20
40
60
80
100
ATOME % Te

Fig. 17

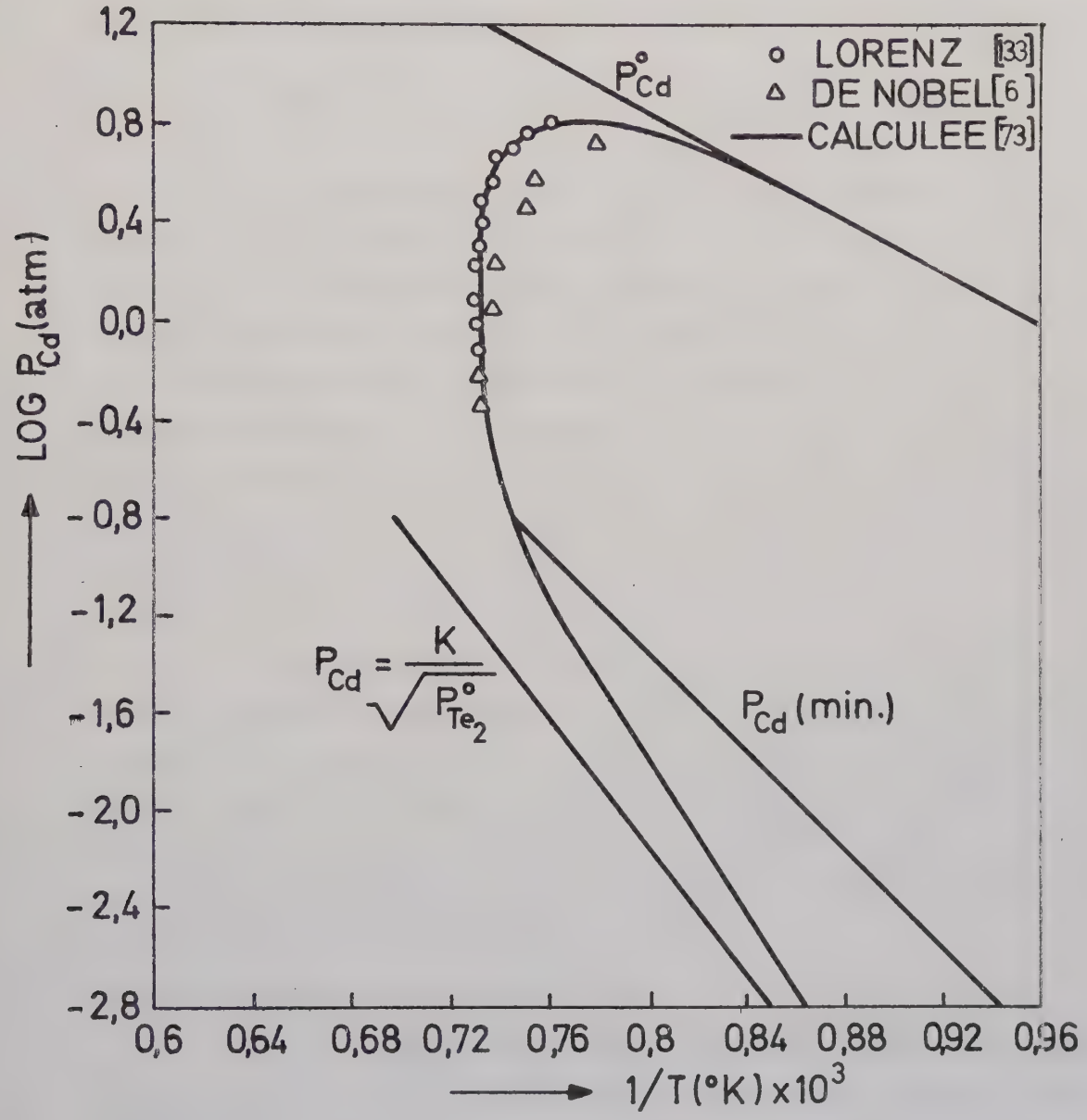

1,2
0,8
0,4
0,0
-0,4
-0,8
-1,2
-1,6
-2,0
-2,4
-2,8
LOG P_{Cd}(atm)
0,6
0,64
0,68
0,72
0,76
0,8
0,84
0,88
0,92
0,96
1/T(°K)x10^3
P°_{Cd}
LORENZ [33]
DE NOBEL[6]
CALCULEE [73]
$P_{Cd} = \frac{K}{\sqrt{P^{\circ}_{Te_2}}}$
P_{Cd} (min.)

Fig. 18

relative à la pression de cadmium pur, tandis que la ligne $P_{Cd} = K/\sqrt{P^{o}_{Te_2}}$ est relative à la pression de cadmium correspondant à la pression de tellure pur, calculée par l'intermédiaire de l'équation $P_{Cd} . P^{\frac{1}{2}}_{Te_2} = K$. Cette dernière relation est la loi d'action de masse appliquée à l'équation de dissociation de CdTe:

$$CdTe\ (c) \rightleftharpoons Cd(g) + \tfrac{1}{2}\ Te_2\ (g)$$

L'utilisation de ces deux diagrammes, P - T et T - x, permet, par exemple, de connaître, à un pression de Cd ou de Te donnée, la composition des phases liquides en présence du solide. Si une certaine pression de vapeur d'un des composants (P_{Cd} par ex.) est maintenue au-dessus du liquide, le composé aura tendance à cristalliser à une température et à un composition correspondant à cette pression de vapeur appliquée. La pression de vapeur de cadmium au-dessus du liquide et la pression de cadmium imposée devront s'équilibrer, ce qui ne peut se réaliser que par une modification de composition du matériau.

Il est par conséquent souhaitable de faire croître le CdTe sous des conditions permettant le contrôle de la pression de vapeur de cadmium (ou de tellure). Ceci est accompli, par exemple, lors de la préparation du matériau par la méthode de Bridgman, sous P_{Cd} contrôlée, en ampoule scellée, ainsi que nous le décrivons plus loin. La préparation préalable des ampoules revêt une importance particulière.

II.2. Préparation des ampoules.

Les métaux réagissent avec la silice pour former, généralement, des silicates. Il y a ainsi formation avec le cadmium, à haute température, de métasilicate de cadmium SiO_3Cd. Cette réaction est d'autant plus intense que des traces d'oxyde de cadmium sont présentes et, provoquant une adhérence du matériau sur la silice, elle amène, outre une contamination par les impuretés incluses dans la silice, la casse des tubes. Il y a

lieu, par conséquent d'éviter tout contact direct du matériau avec la silice, et de réduire ses oxydes. Ceci est en partie assuré en revêtant de graphite la surface intérieure des tubes de silice.

Cette couche est formée, au moyen de l'appareillage schématisé fig. 19. Le tube est d'abord nettoyé à l'aide d'une solution aqueuse à 10 % d'acide fluorhydrique pendant quelques minutes, rincé à l'eau ultra pure et vidé sous 10^{-6} Torr pendant environ 20 heures, à 1150°C. Il est ensuite relié pendant quelques secondes, à un flacon de benzène ultra pur dont les vapeurs sont aspirées et sont décomposées, par cracking, sur les parois. Cette injection de vapeurs de benzène est suivie d'un pompage en vide primaire. Ce processus, vide primaire - injection de benzène, est répété plusieurs fois, pour déposer successivement de fines couches de graphite jusqu'à l'épaisseur désirée. Ce revêtement, très adhérent, est ensuite dégazé sous 10^{-6} Torr, à 1150°C, pendant plusieurs heures. Après refroidissement, la rupture du vide est obtenue en reliant le tube à un ballon d'argon pur ou d'hydrogène qui sont absorbés par le graphite.

Les éléments, Cd et Te (6 N de provenance Koch Light), sont utilisés en barres pour limiter leur surface de contact avec l'air pendant les manipulations. En effet les granules de cadmium (shots) apportent beaucoup d'oxyde qui détruirait la couche de graphite pendant la synthèse. Le cadmium est décapé chimiquement dans une solution à 4 % d'acide nitrique dans l'éthanol, et le tellure dans l'acide chlorhydrique dilué. 160 g de Cd + Te sont introduits dans l'ampoule, de diamètre intérieur 15 mm, comportant un petit réservoir de cadmium à sa partie supérieure. L'ampoule est scellée sous 10^{-6} Torr. Un piège à azote liquide est introduit entre la pompe à diffusion, qui en possède déjà un, et l'ampoule, pour réduire au minimum les contaminations par l'huile.

II.3. Synthèse du composé.

Le tellurure de cadmium est synthétisé dans un four de Bridgman, fig. 20, sous pression de vapeur contrôlée de cad-

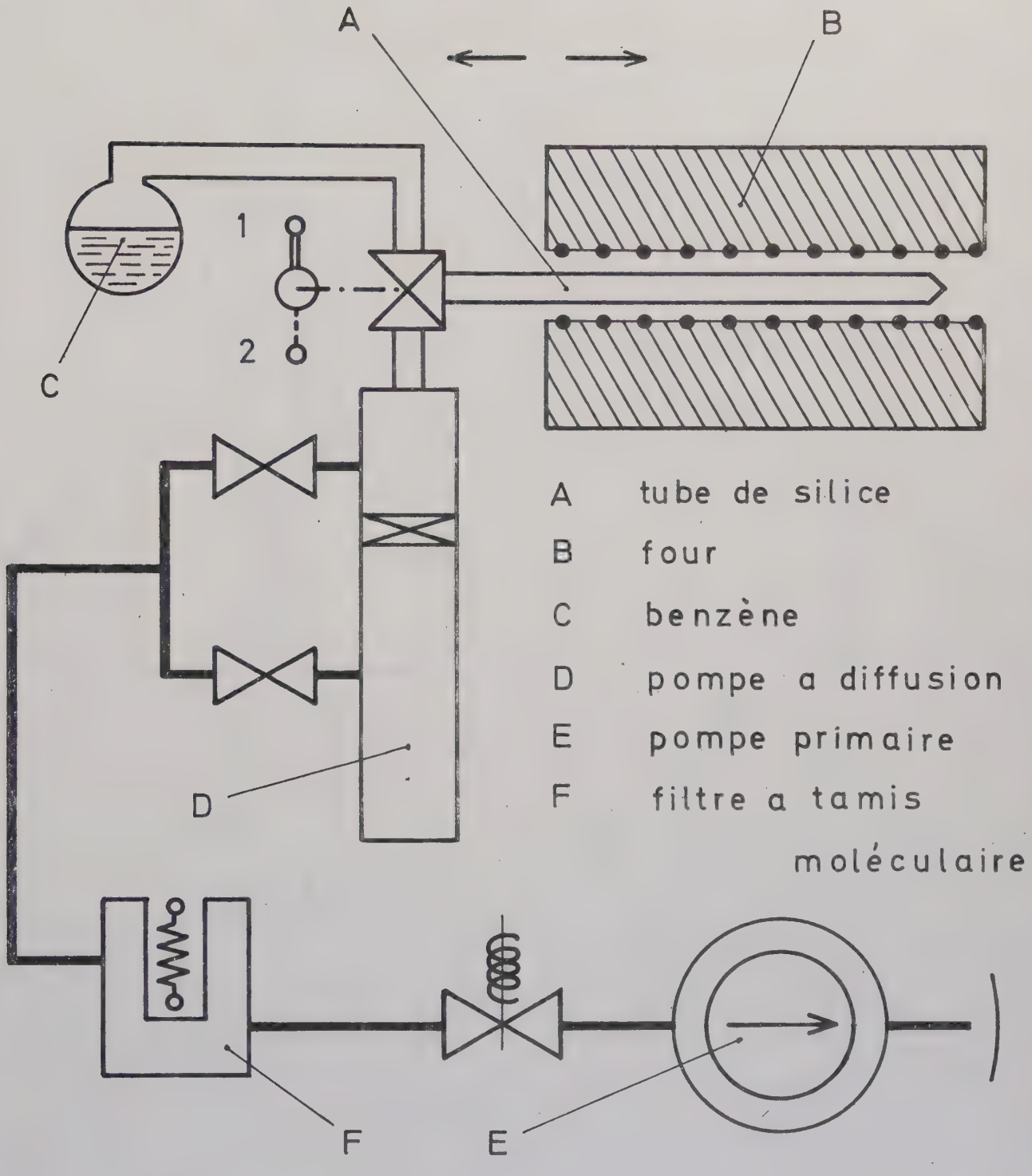

A
B
1
2
C
D
F
E
A tube de silice
B four
C benzène
D pompe a diffusion
E pompe primaire
F filtre a tamis moléculaire

Fig. 19

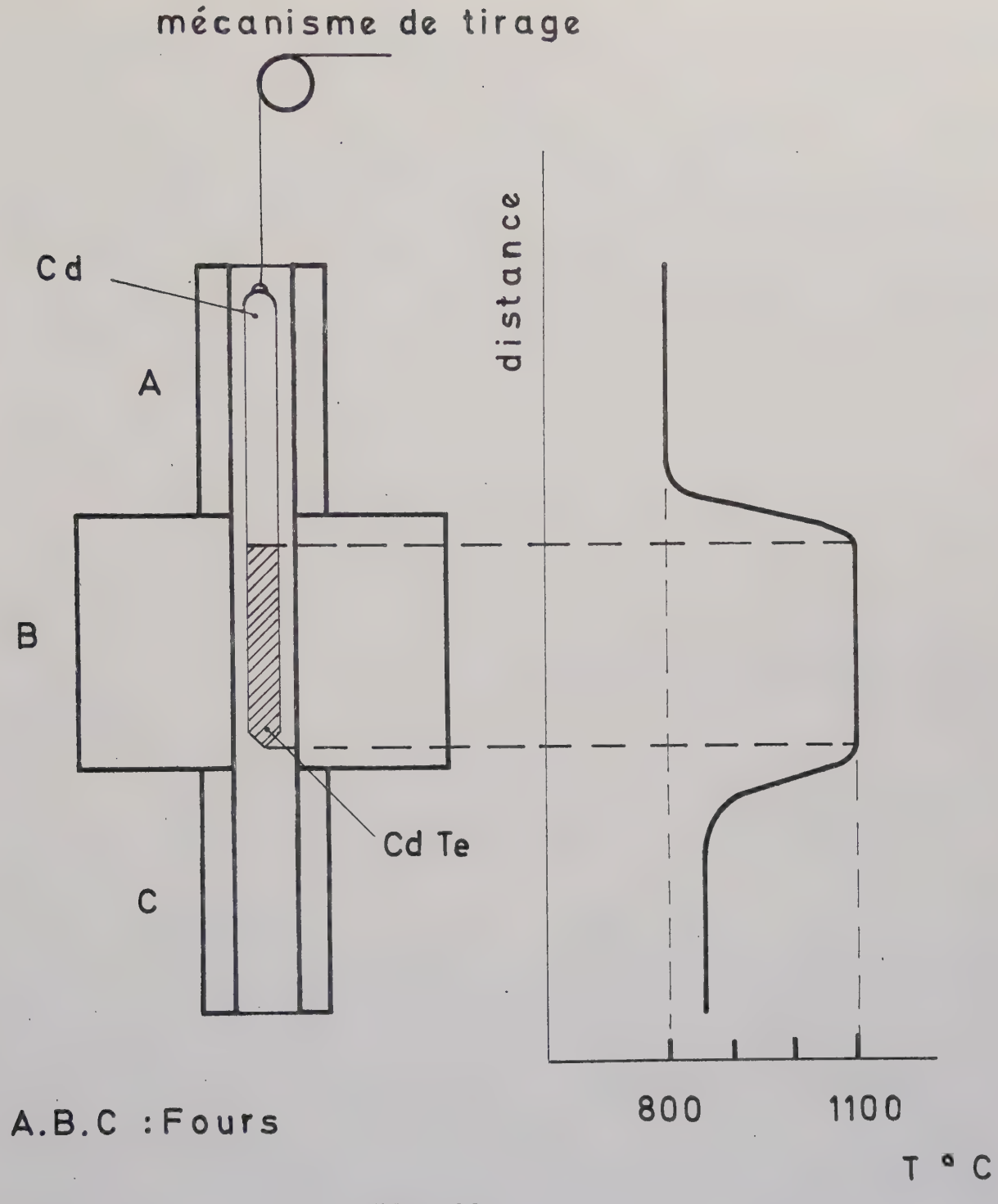

mécanisme de tirage
Cd
A
B
C
Cd Te
distance
800
1100
T ° C
A.B.C : Fours

Fig. 20

mium [74] [63]. La température du four est progressivement élevée jusqu'à 800°C. Près de cette température a lieu la réaction exothermique de formation du composé. La température est ensuite rapidement élevée jusqu'au point de fusion de CdTe. La température du four supérieur contrôle la pression de vapeur de cadmium. L'ampoule est ensuite lentement descendue dans le four, à la vitesse de 0,3 cm/h. Après ce refroidissement normal, qui entraîne déjà une ségrégation des impuretés le long du lingot, le four inférieur est lentement refroidi, par programmation, jusqu'à la température ambiante, pour limiter la densité de dislocations dans le matériau.

Pour les températures du four supérieur inférieures à 800°C, nous avons généralement obtenu des cristaux de type p, et pour les températures supérieures à 820°C des cristaux de type n. La zone intermédiaire correspond à un matériau de haute résistivité. Notons, cependant, que ces résultats en accord avec ceux de [75] sont très fortement fonction de la teneur en impuretés étrangères.

Les dopages sont effectués en ajoutant à la charge de Cd + Te, lors de la synthèse, une quantité convenable d'une impureté.

II.4. Purification.

La purification du matériau a été effectuée par fusion de zone. Rappelons brièvement le principe de cette méthode, développée par PFANN [76]. Une zone liquide de largeur l petite devant la longueur L du lingot, est produite par chauffage à une extrémité de ce dernier, puis déplacée tout le long du lingot. Quand la zone avance, une région dx se solidifie tandis qu'une région dx de la charge fond. Considérons une impureté B présente dans un matériau A à une concentration initiale C_o. Le premier matériau solidifié ($x = 0$) a la concentration kC_o (fig. 21). Si $k < 1$, le liquide est enrichi. La zone progressant, il continue

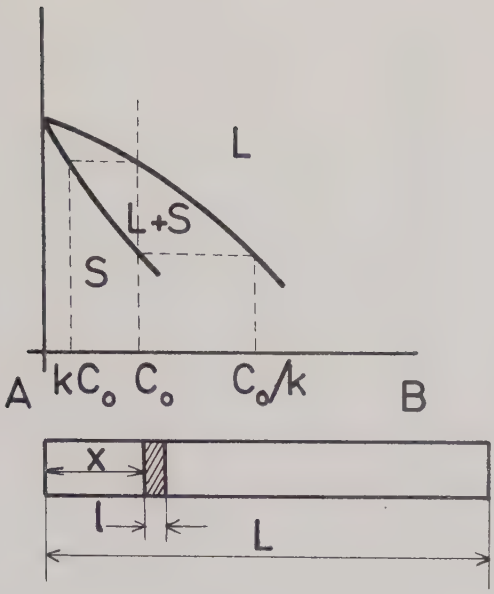


Fig. 21

à s'enrichir, mais plus lentement, jusqu'à atteindre la concentration C_o/k. Les concentrations du solide entrant dans la zone et du solide la quittant sont alors égales à C_o. Il ne se passe plus rien jusqu'à ce que la zone arrive en bout de charge et se solidifie. On peut arriver à des purifications très efficaces après passage de plusieurs zones.

Dans le cas de composés à éléments volatils [77], la composition du liquide et par là, du solide, est déterminée, à chaque instant, par la vitesse des échanges de la vapeur avec le liquide, aussi bien que par le dépôt du solide qui se produit lorsque la zone se déplace.

II.4.a. Fusion de zone horizontale.

Nous avons purifié du tellurure de cadmium, après synthèse suivant la méthode décrite au § II.3., par fusion de zone horizontale [6] [63] [78], sous pression de vapeur de cadmium contrôlée, dans un appareillage à trois fours schématisé fig. 22. Le composé subissait trente passes à des vitesses échelonnées de 2 à 0,5 cm/h. On a constaté, sur ces lingots, une ségrégation notable du cuivre et du fer. Cependant le matériau obtenu était très polycristallin, donc impropre à la plupart des études physiques. Aussi était-il nécessaire de sélectionner la partie la plus pure et de la transférer dans une autre ampoule, pour faire croître des cristaux par la méthode de Bridgman. Ces opérations supplémentaires entraînaient malheureusement une pollution non négligeable. Quelques analyses spectrographiques ont montré que les impuretés les plus fréquentes étaient Cu, Si, Mg, Al, Fe, Ca, Ag, Ni, Pb. Le cuivre et le fer ségrègent très nettement en queue de lingot.

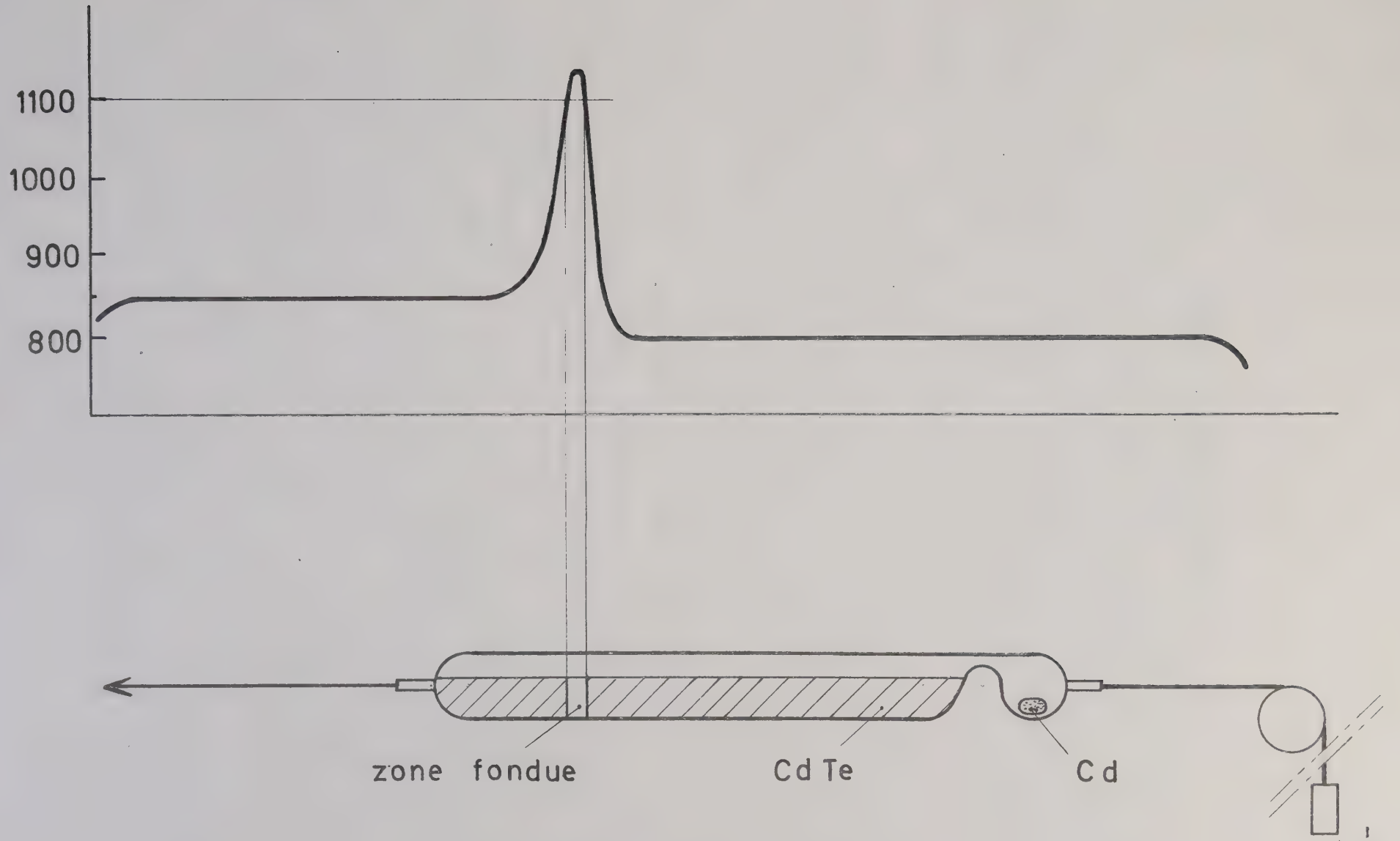


Fig. 22

II.4.b. Fusion de zone verticale.

C'est la méthode de HEUMANN [79], précédemment appliquée à CdTe [80] [81] [82] [74] et à laquelle nous avons apporté plusieurs améliorations. Elle consiste à enfermer complètement un lingot massif dans une ampoule sans qu'il reste de volume vide, et à créer une zone fondue, par chauffage HF. Vis-à-vis de la fusion de zone horizontale, cette méthode présente plusieurs avantages qui nous l'ont fait adopter :

- le lingot n'est chauffé qu'à l'endroit de la zone fondue, et reste par conséquent, en dehors de cette zone, à une température modérée : ceci limite la retrodiffusion des impuretés dans le solide, et favorise la cristallisation grâce à un important gradient de température à l'interface solide-liquide.

- l'absence de phase vapeur évite la redissolution, dans la zone liquide, des impuretés vaporisées.

Après synthèse, l'épaisseur de la couche de graphite a diminué, à cause de la réaction avec les oxydes. Le lingot est extrait de l'ampoule, (choisie légèrement conique). Cette même ampoule est à nouveau décapée chimiquement, dégazée et graphitée, ainsi que nous l'avons décrit. Cette nouvelle couche empêche, autant que possible, le tellurure de cadmium d'être en contact avec la silice. Ainsi, bien que des diffusions puissent exister entre la silice et CdTe, à travers la couche stratifiée de graphite, nous n'avons pas noté de grandes différences entre les caractéristiques de CdTe préparé dans des tubes de silice de qualité Héralux, de chez Heraeus, ou de silice "laboratoire 1" de la Westdeutsche Quartzschmelze.

L'ampoule est ensuite chargée par le lingot, vidée à 10^{-6} Torr, puis scellée au niveau d'un bouchon de silice cylindrique plein positionné juste au-dessus et au contact du lingot.

Cette ampoule est alors placée dans l'appareil de fusion de zone, fig. 23. La température de la bague de graphite est régulée à une précision de $\pm$ 0,5°C par un régulateur PID (CAT de Leeds et Northrup), et contrôlée par un thermocouple. La température est ajustée en substituant à l'ampoule de fusion de zône une ampoule d'analyse thermique de dimensions identiques, comportant un thermocouple dans son "doigt de gant", fig. 23. Nous avons choisi une température d'environ 20 degrés au-dessus du point de fusion de CdTe. La zone fondue a alors approximativement 1 cm de hauteur.

Par suite de la réaction des oxydes avec le graphite, la périphérie des lingots présente de petites poches de gaz. Pour un meilleur remplissage de l'ampoule, une première passe est effectuée à 4 cm/h. Les passes suivantes (10 à 20 généralement) sont effectuées à des vitesses comprises entre 2,5 et 0,25 cm/h, et arrêtées à 2 cm du sommet du lingot. Ainsi les vapeurs de cadmium et tellure produisent-elles un autoscellement de l'extrémité du lingot qui l'isole complètement du petit espace vide existant à la partie supérieure de l'ampoule.

La fusion de zone verticale permet d'obtenir une assez bonne cristallisation du matériau, en particulier grâce à la dernière passe lente. Nous avons ainsi obtenu des cristaux de 1 à 2 cm^3.

II.5. Caractéristiques électriques générales du matériau de fusion de zone verticale.

II.5.a. Type de la conductivité des cristaux.

WOODBURY et al [82] ont trouvé une relation entre la température de l'anneau de graphite (susceptor) et le type de la conductivité des cristaux : pour les températures supérieures à 1200°C, les cristaux sont de type p, pour celles inférieures à 1160°C, de type n, tandis qu'ils n'ont pas trouvé de relation évidente entre la résistivité et la température du susceptor quand celle-ci était comprise entre 1160 et 1200°C.

Notre fusion de zone a toujours été effectuée avec une température de la zone liquide de 1115°C environ, ce qui correspond à une température du susceptor de 1180°C environ. Dans ces conditions, les caractéristiques du matériau, après fusion de zone, semblent dépendre de son état initial, c'est-à-dire de la pression de vapeur de cadmium lors de la croissance en Bridgman ; ainsi,

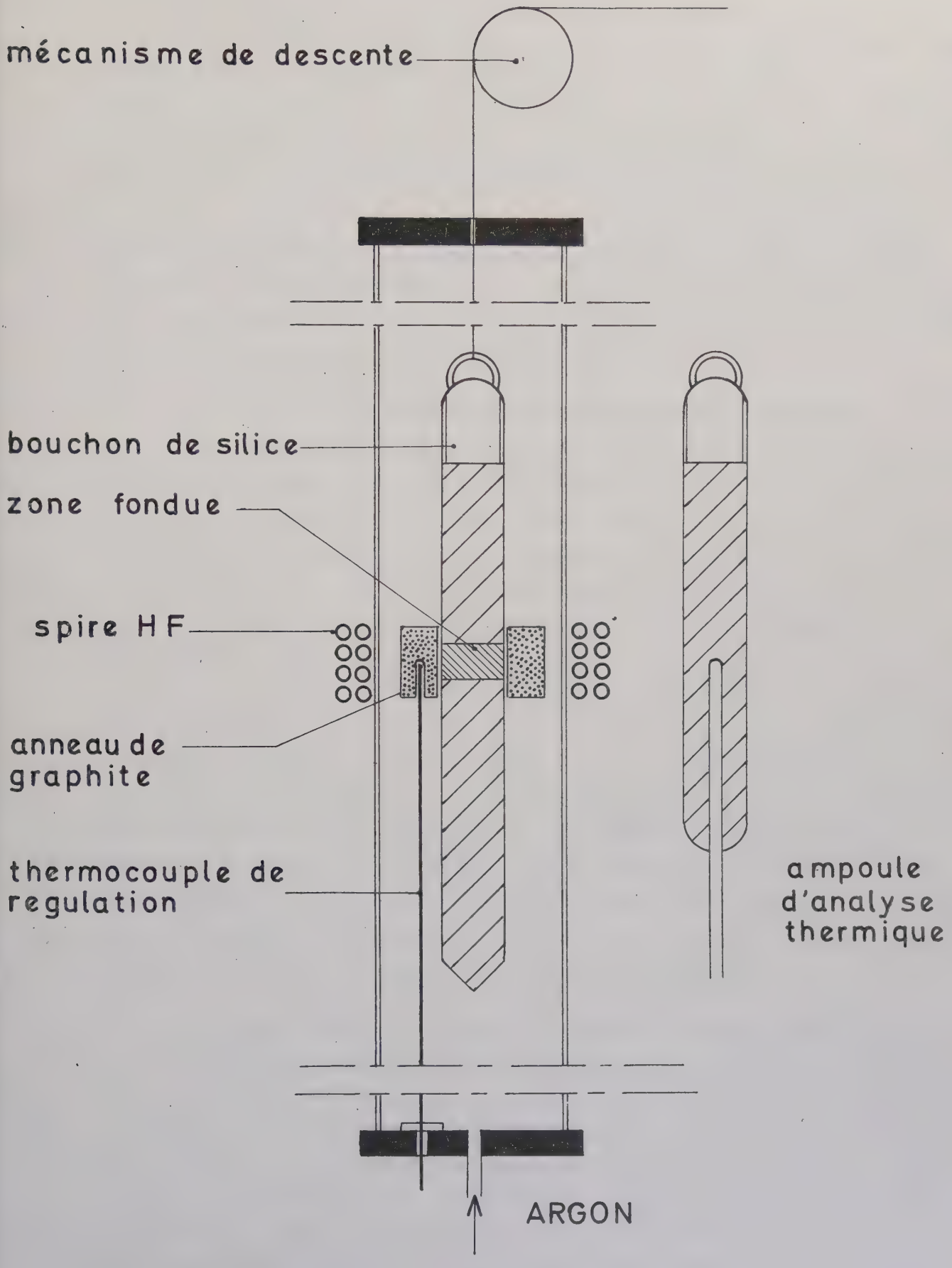

mécanisme de descente
bouchon de silice
zone fondue
spire HF
anneau de graphite
thermocouple de regulation
ampoule d'analyse thermique
ARGON

Fig. 23

pour des pressions de vapeur de cadmium comprises entre 2 et 2,8 atm le matériau est-il de type n, avec une résistivité comprise entre 10 et 500 Ω.cm et une concentration électronique comprise entre $1,5.10^{13}$ et 8.10^{14} cm^{-3} à l'ambiante ; à une pression de vapeur de 1 atmosphère correspond après fusion de zone un matériau très résistant ($\rho \sim 10^5$ Ω.cm), probablement de type p.

Ainsi, dans nos conditions expérimentales, bien que l'équilibre atteint durant la fusion de zone tende à réduire l'écart à la stoechiométrie, l'"histoire" du matériau, c'est-à-dire ses conditions thermodynamiques de synthèse et de croissance, doivent être prises en considération.

II.5.b. Pureté - Etude des échantillons purs.

Les caractéristiques électriques de quelques uns des échantillons les plus purs sont résumées Tableau II. Les mobilités $\sim 10^5$ $cm^2/V.s.$ à 35°K - on n'atteint pas encore à cette température le maximum de la courbe de mobilité probablement situé vers 20°K - sont les plus hautes mobilités mesurées jusqu'à présent dans le tellurure de cadmium. WOODBURY et LEWANDOWSKI [82] ont récemment mesuré 8.10^4 $cm^2/V.s.$ à 20°K. La figure 24 donne plusieurs courbes de mobilité en fonction de la température. La courbe 1 correspond à l'un de nos échantillons les plus purs (24 A5), avec $\mu_{26°K} = 1,46.10^5$ $cm^2/V.s.$ La courbe en pointillés représente la courbe théorique calculée pour une diffusion prédominante par phonons optiques longitudinaux par SEGALL et al [32]. Les courbes suivantes 2, 3, 4 s'appliquent à des échantillons de pureté décroissante. Le maximum de la courbe de mobilité évolue vers les plus hautes températures au fur et à mesure que décroît la pureté.

La figure 25 donne la variation de la concentration de porteurs en fonction de la température, pour un échantillon de mobilité 3.10^4 $cm^2/V.s.$ à 35°K (4 A2). La détermination de l'énergie d'activation des centres responsables de la conductivité conduit à 0,010 eV, énergie d'ionisation du donneur hydrogénoïde dans CdTe [32]. Le calcul conduit, pour un échantillon de ce type, suivant la formule 1.1.2 à N_A et N_D de l'ordre de 10^{15} cm^{-3}. Vers 100°K les donneurs hydrogénoïdes sont complètement ionisés. A plus haute température s'ionisent d'autres centres d'énergie d'ionisation 0,06 eV, que nous étudierons au chapitre III.2.c.

TABLEAU II

NOM	$n_{300°K}$ cm^{-3}	$\rho_{300°K}$ Ω .cm	$\mu_{300°K}$ $cm^2.V^{-1}s^{-1}$	$n_{35°K}$ cm^{-3}	$\rho_{35°K}$ Ω .cm	$\mu_{35°K}$ $cm^2.V^{-1}s^{-1}$
16 A 2	$1,45.10^{13}$	390	1100	$7,4.10^{12}$	8,3	$1,03.10^{5}$
17 A 4	$3,43.10^{13}$	227	800	$2,07.10^{13}$	3,34	9.10^{4}
15 A 3	$7,2.10^{13}$	81	1075	$4,6.10^{13}$	1,58	$8,6.10^{4}$
14 A 13	$5,8.10^{14}$	10	1080	$2,16.10^{14}$	0,32	$9,1.10^{4}$

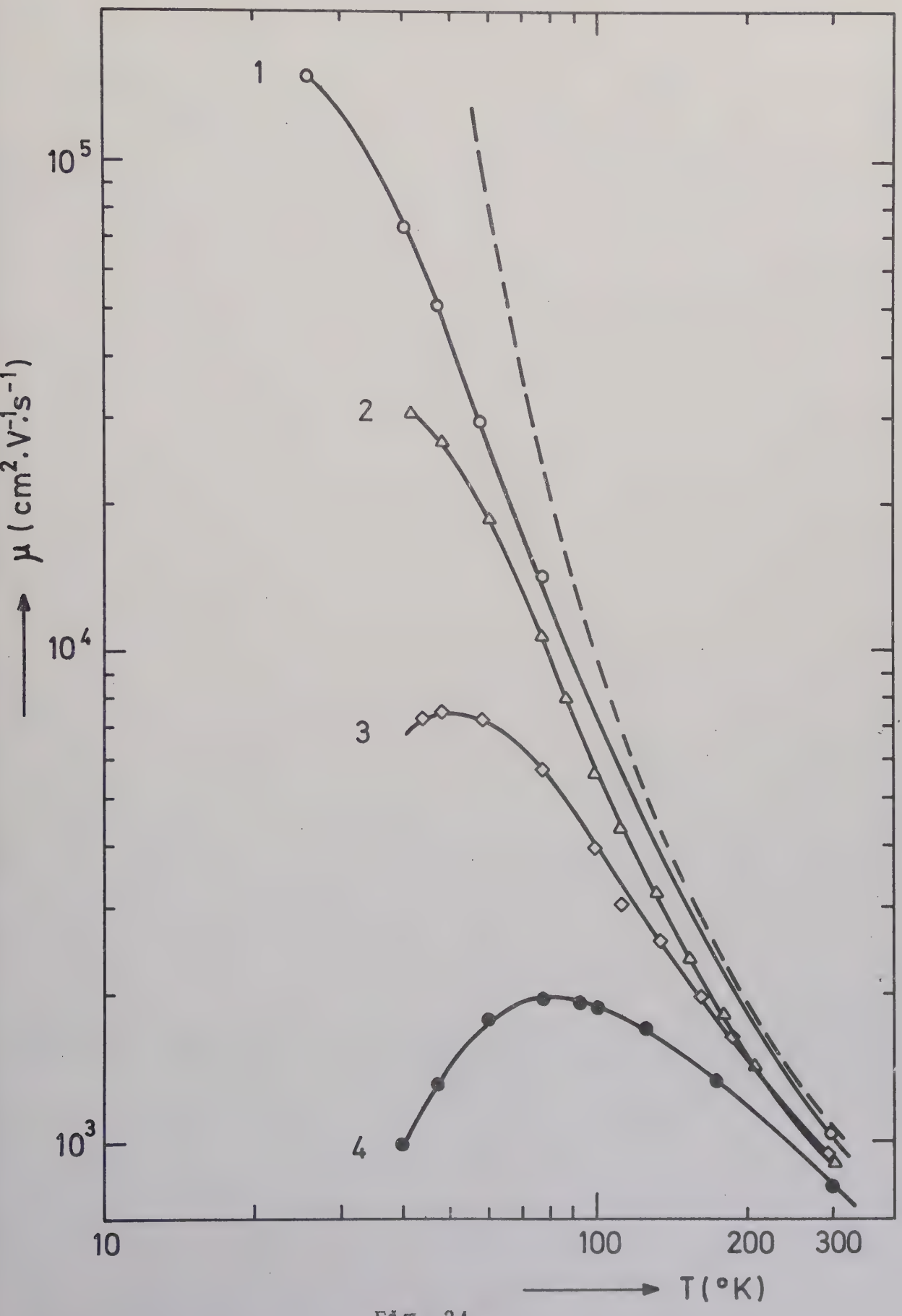
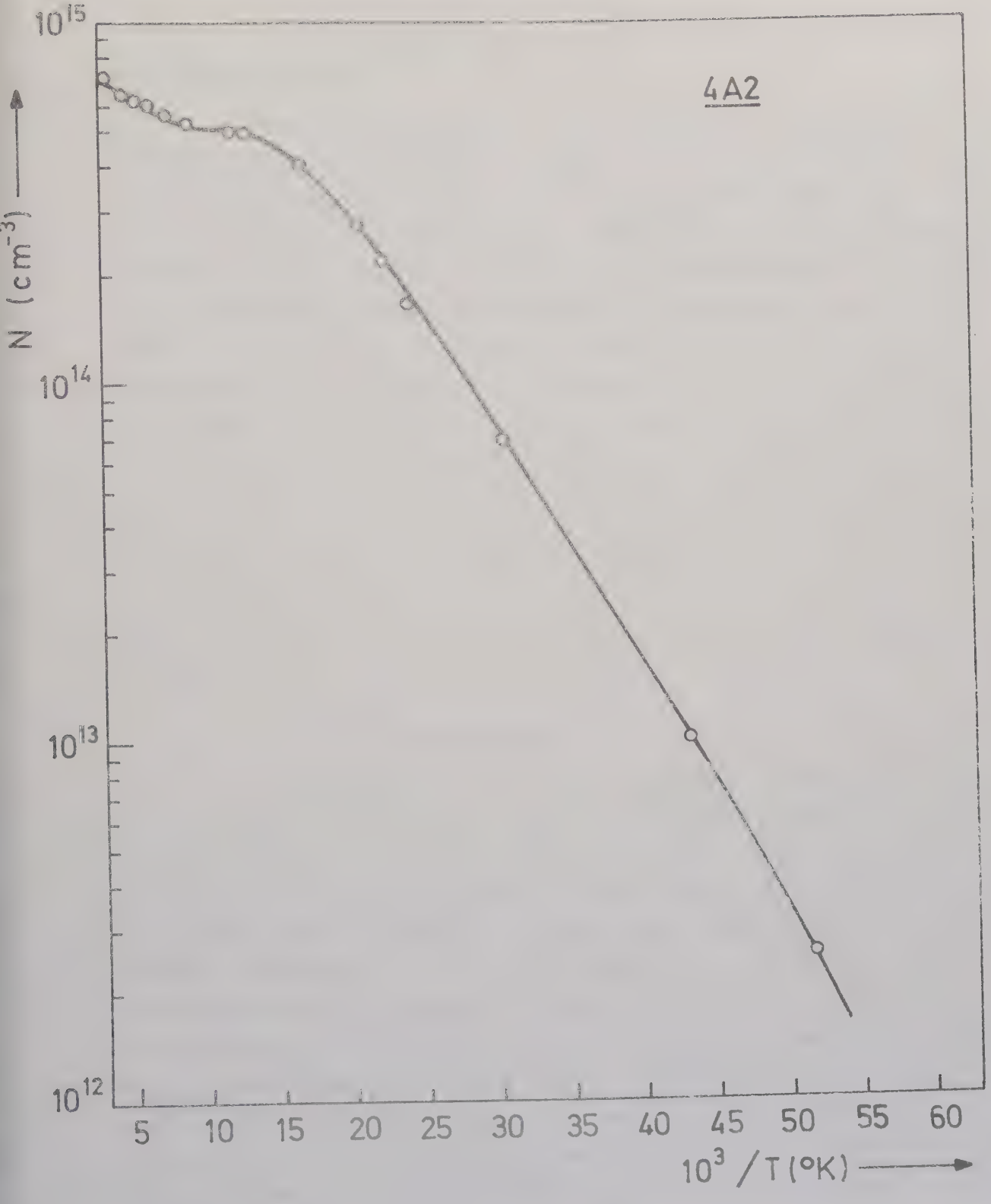


Fig. 24


4A2
N (cm⁻³)
10¹⁵
10¹⁴
10¹³
10¹²
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
10³ / T (°K)

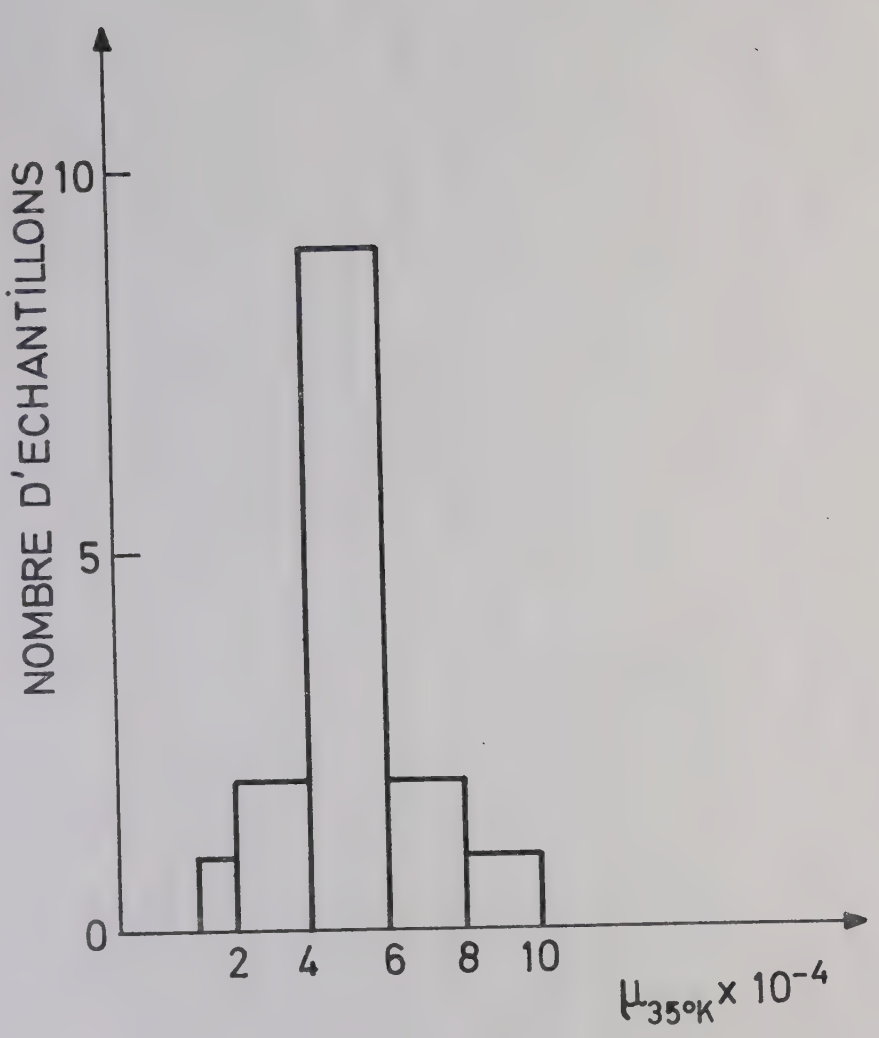
II.5.c. Instabilité, dans le temps, des caractéristiques des échantillons.

Nous avons observé un glissement, en fonction du temps, des caractéristiques des échantillons de fusion de zone verticale les plus purs et de plus faible concentration électronique [74] [82], correspondant à une augmentation de la compensation (diminution de la mobilité et de la concentration électronique). Ces changements, déjà perceptibles à température ambiante, sont très accélérés par un chauffage même modéré. Cette évolution est confirmée par un spectre de photoluminescence qui montre une croissance simultanée des raies 1,5915 eV et 1,550 eV (tandis qu'apparaît une raie assez intense vers 1,544 eV). Ceci indique aussi, comme nous le verrons plus loin, une augmentation de la compensation. Il est clair que des processus de diffusion, dont sont probablement responsables des impuretés acceptrices présentes à la surface (production de lacunes de Cd par oxydation ?) surviennent même à température ambiante. $\Delta(N_D - N_A)$ est de l'ordre de $- 10^{13}$ cm^{-3} au bout de quelques mois.

II.5.d. Homogénéité.

Nous avons étudié la dispersion statistique des caractéristiques électriques d'échantillons découpés dans la partie la plus pure (2 cm) d'un lingot de fusion de zone verticale. Les distributions statistiques des mobilités, à 35°K, et des concentrations électroniques, à 300°K, pour environ quinze échantillons sont présentées fig. 26. Les mobilités à 35°K, qui sont proches du maximum de la courbe de mobilité, ont des valeurs plus dispersées que la concentration de porteurs à température ambiante. $N_{300°K}$ est équivalent à $N_D - N_A$, tandis que la mobilité à basse température est limitée par la concentration totale $N_D + N_A$. Nous voyons que $N_D - N_A$ change peu. Ceci peut être expliqué par l'autocompensation entre les impuretés étrangères et les défauts natifs.

Quelques échantillons présentent, à température ambiante, une mobilité anormalement basse. De tels effets ont été


NOMBRE D'ECHANTILLONS
10
5
0
2
4
6
8
10
$\mu_{35°K} \times 10^{-4}$

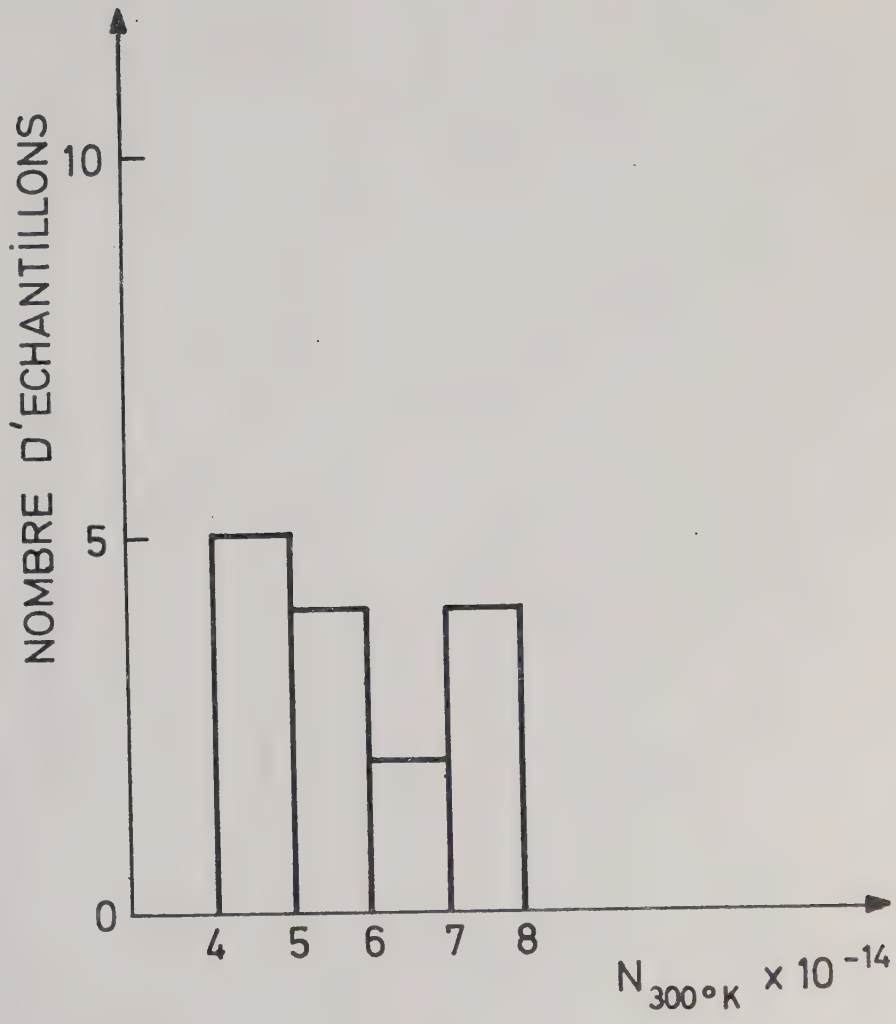

NOMBRE D'ECHANTILLONS
10
5
0
4
5
6
7
8
$N_{300°K} \times 10^{-14}$

Fig. 26

attribués, par différents auteurs [83] [84], à la présence de microinhomogénéités dans le matériau. La mobilité électronique, à température ambiante, en fonction du rapport des concentrations de porteurs à 300°K et 35°K a été portée fig. 27. Plus ce rapport est grand, plus la mobilité est basse. Ceci est une indication que les microinhomogénéités peuvent être reliées à des niveaux mi-profonds dans lesquels les électrons se "gèlent" quand la température décroît.

Des effets redresseurs apparaissent parfois, après soudure, à des contacts distants seulement de quelques dixièmes de millimètres de contacts parfaitement ohmiques. Nous suggérons que ces effets sont liés à des inhomogénéités macroscopiques correspondant par exemple au piégeage d'atomes d'impuretés sur des lignes de dislocation.

II.5.e. Etude de la ségrégation des impuretés.

Nous avons étudié les profils de distribution des impuretés dans des lingots obtenus après 2,10 et 20 passes, au moyen de mesures électriques, spectres de photoluminescence et analyse spectrographique des traces.

La figure 28 donne la mobilité électronique à 35°K en fonction de la distance le long de l'axe du lingot pour des lingots ayant subit 2,10 et 20 passes de fusion de zone. Ces profils ne peuvent être directement comparés aux distributions classiques d'impuretés obtenues après fusion de zone. Ils sont, en fait, le résultat de la fusion de zone superposée au "refroidissement normal", pour la totalité des impuretés. De hautes mobilités sont rapidement atteintes dans la première partie des lingots : certains, après dix passes, présentent déjà des mobilités de l'ordre de 10^5 $cm^2/V.s.$ à 35°K. L'augmentation du nombre de passes a plus pour effet d'accroître la longueur de la partie la plus pure du lingot (2/3 environ du lingot après vingt

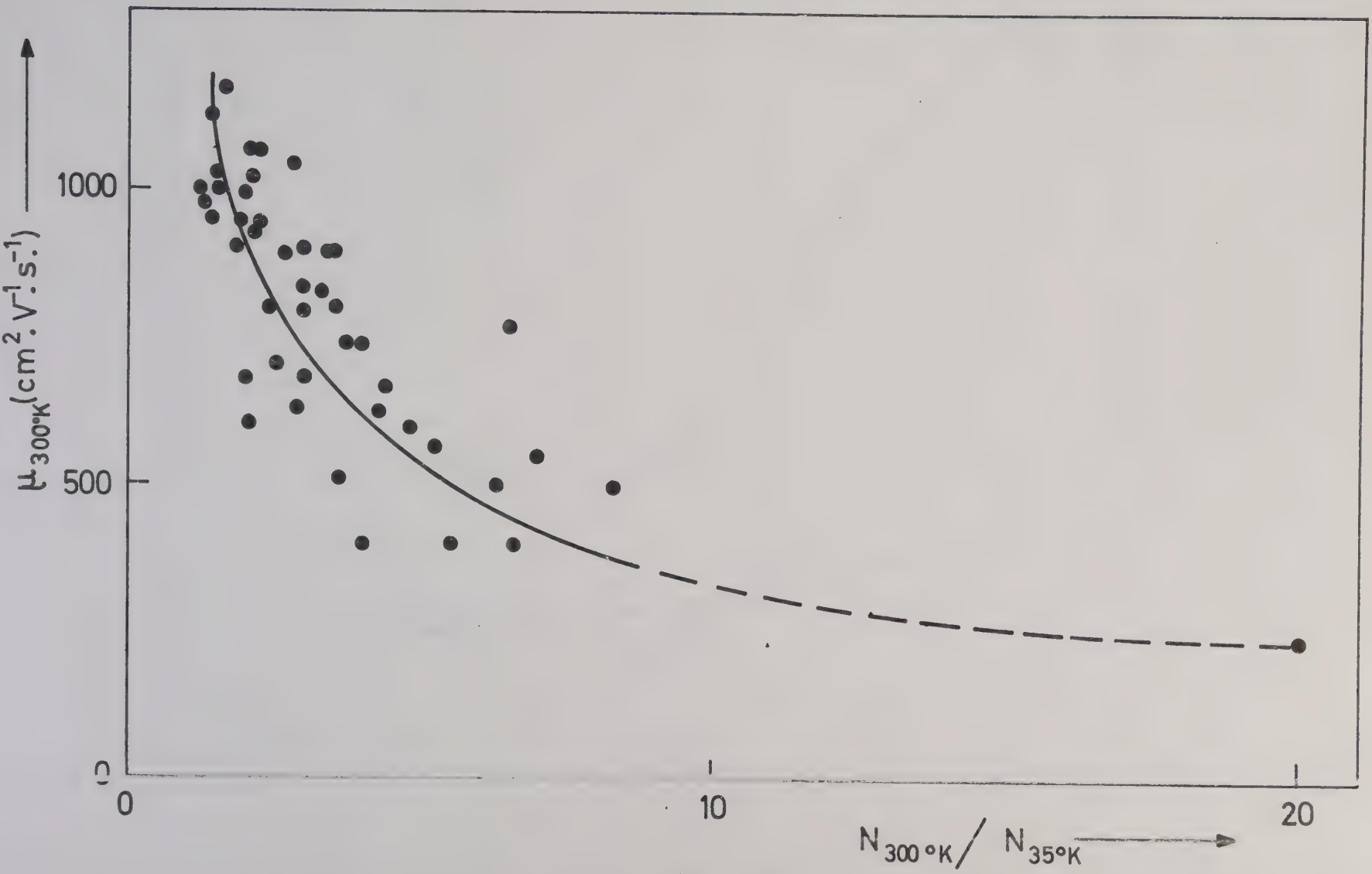


Fig. 27

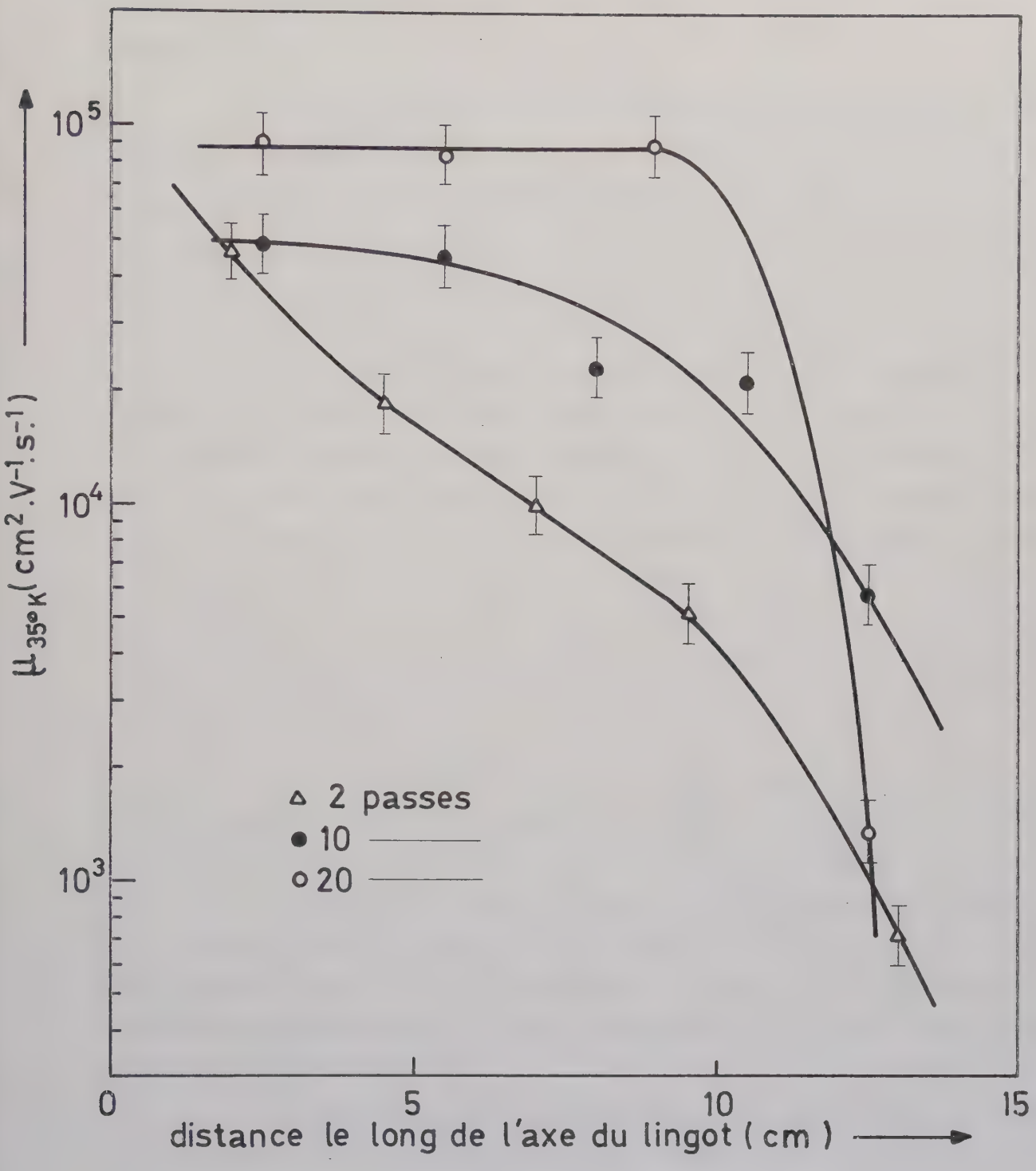

10^5
10^4
10^3
$\mu_{35°K}$ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
△ 2 passes
● 10
○ 20
0
5
10
15
distance le long de l'axe du lingot (cm)

Fig. 28

passes) que d'améliorer la pureté qui semble atteindre une valeur limite, probablement due à un équilibre contamination-purification.

Etant données les valeurs des coefficients de ségrégation des impuretés dans CdTe, généralement comprises entre 0,2 et 0,5 [81] [82], la purification par fusion de zone est insuffisante pour expliquer les mobilités relativement élevées mesurées après seulement 2 passes, alors que le tellurure de cadmium, cristallisé en Bridgman, ne présente pas de mobilités supérieures à 5.10^3 $cm^2/V.s.$ à basse température. On peut penser que, dans ces échantillons là, les impuretés se rassemblent pour former des zones fortement compensées, ce qui explique les hautes mobilités trouvées à basse température, caractéristiques des régions plus pures, tandis que la diffusion électronique additionnelle apportée par ces hétérogénéités conduit aux faibles valeurs de mobilité observées à température ambiante (entre 240 et 700 $cm^2/V.s.$). Par ailleurs, les conditions de la fusion de zone sont telles que le matériau s'approche de la composition stoechiométrique et la concentration en défauts ponctuels natifs décroît.

En résumé la mobilité à basse température n'est significative de pureté que lorsque la valeur théorique de mobilité est observée à température ambiante ($\sim 10^3$ $cm^2/V.s.$).

La concentration de porteurs à température ambiante en fonction de la position des échantillons le long des lingots, est portée fig. 29. Les variations ne sont pas très élevées. On observe une dispersion assez importante, liée sans doute au phénomène de compensation.

Le rapport entre l'intensité de deux raies d'excitons liés à des impuretés donatrices et acceptrices observées sur le spectre de photoluminescence à 4,2°K, à 1,5945 eV et 1,5915 eV est porté fig. 30, en fonction de la position des échantillons

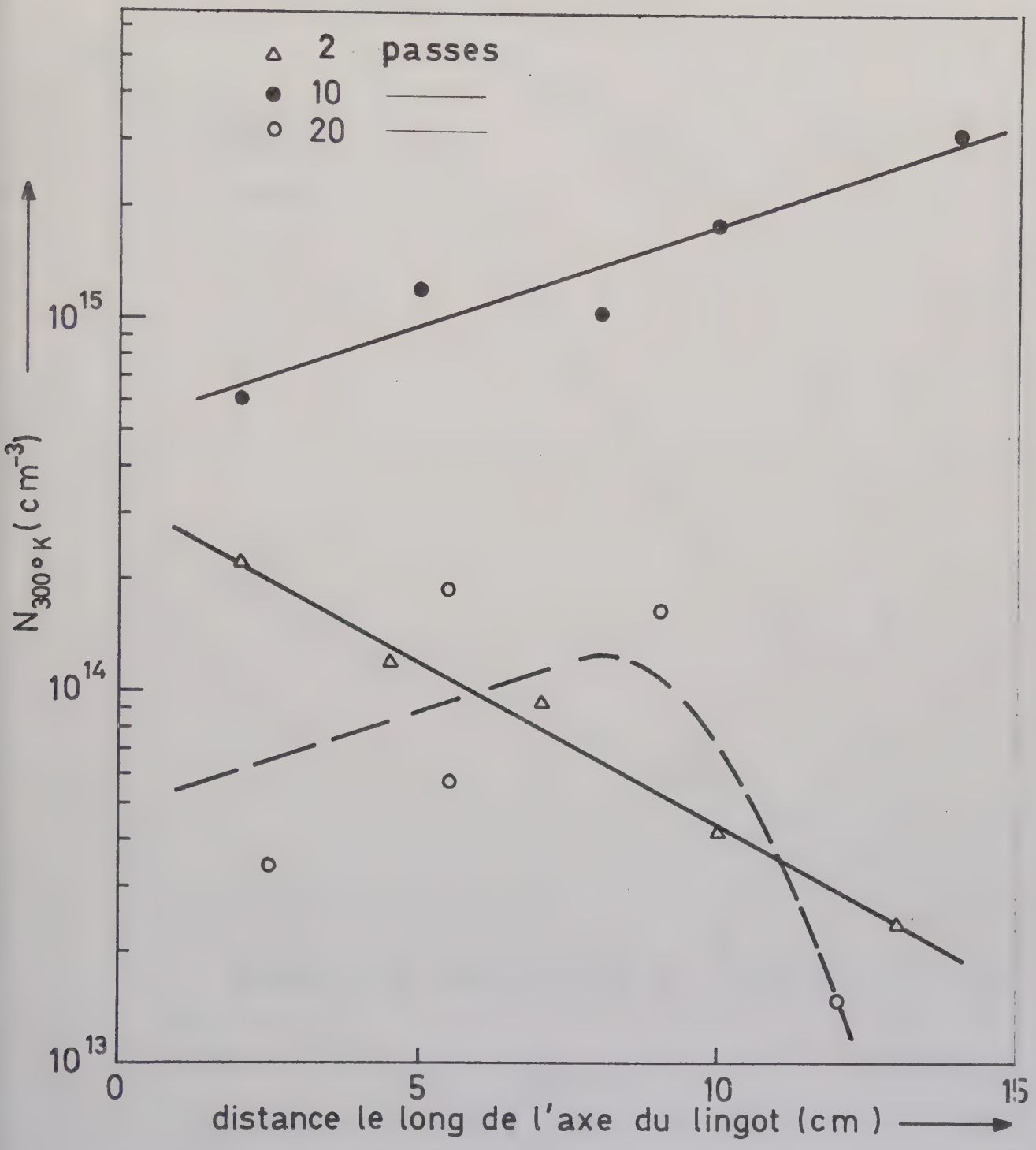

2 passes
10
20
10^{15}
10^{14}
10^{13}
$N_{300°K}$ (cm^{-3})
0
5
10
15
distance le long de l'axe du lingot (cm)

Fig. 29

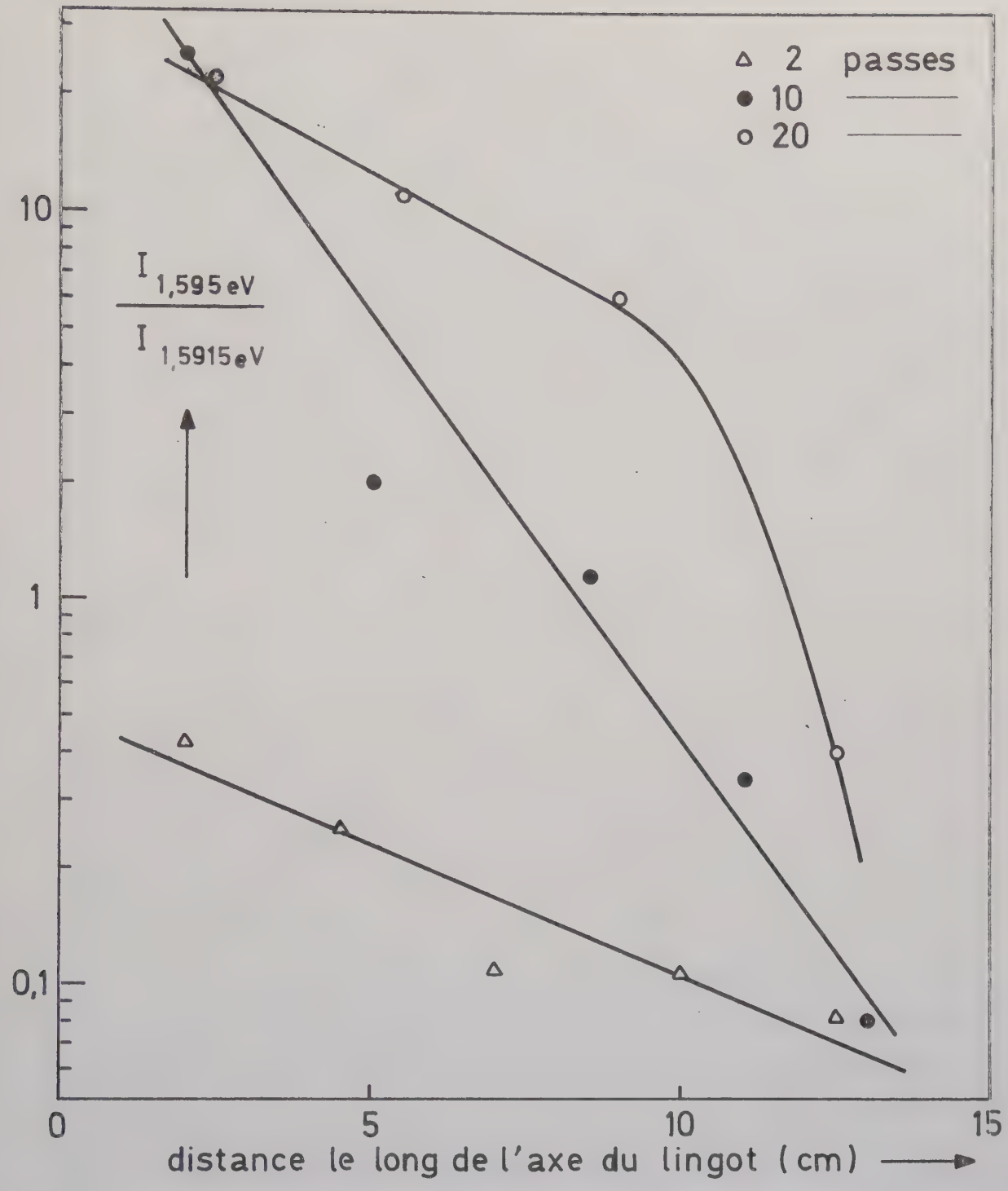

△ 2 passes
● 10
○ 20
10
1
0,1
$\frac{I_{1,595\,eV}}{I_{1,5915\,eV}}$
0
5
10
15
distance le long de l'axe du lingot (cm)

Fig. 30

le long de l'axe du lingot. Ce rapport est très sensible à la pureté. L'intensité du pic à 1,5945 eV est reliée à la concentration de donneurs neutres à la température de l'hélium liquide, sous excitation lumineuse, soit N_D; ses variations suivent donc grossièrement celles de $N_{300°K}$, ainsi qu'on l'a observe. Pour les lingots purifiés par 10 et 20 passes, l'intensité de ce pic varie peu avec la position des échantillons dans le lingot. Au contraire, l'intensité du pic à 1,5915 eV est multipliée par un facteur 25 à 250 de la pointe au sommet des lingots, selon ceux-ci. Ce pic semble associé à un centre accepteur compensateur impliquant des impuretés.

Le rapport $I_{1.5945eV}/I_{1,5915eV}$ est ainsi proche du rapport N_D/N_A, et caractérise l'état de compensation du matériau.

La spectrographie d'émission est insuffisamment sensible pour les échantillons les plus purs. Les concentrations de Si, Ca et Mg ne varient pas le long des lingots, soit que leurs coefficients de ségrégation sont voisins de 1, soit qu'ils se trouvent sous forme de combinaisons chimiques réfractaires : silice, chaux et magnésie, tandis que le Cu, Fe et Ag ségrègent en queue de lingot.

Des analyses à la sonde ionique revèlent la présence de Al, Na, K, Ca, Si selon les échantillons et la ségrégation de Al en tête des lingots. Son coefficient de ségrégation dans CdTe serait ainsi supérieur à 1. Un des résultats les plus typiques des analyses de traces par spectrographie d'émission est que la distribution des impuretés n'est pas révèlée si les "prises" (échantillons analysés) sont de trop grande taille. Cela indique la présence d'importantes inhomogénéités et la coexistence, à courte distance, de régions pures et impures. Les principales impuretés acceptrices semblent être le cuivre et les alcalins et les impuretés donatrices résiduelles pourraient être les halogènes et l'aluminium.

II.6. Conclusion.

En conclusion, nous avons développé sur le tellurure de cadmium une "métallurgie" qui, après fusion de zone verticale, grâce à un certain nombre d'améliorations apportées à cette méthode (synthèse préalable en Bridgman vertical sous pression de vapeur contrôlée de cadmium, technologie poussée de préparation des ampoules, minimum de manipulation des lingots entre synthèse et purification, utilisation d'un nombre de passes optimal, arrêt des passes avant le sommet du lingot pour l'isoler complètement de tout volume vide par autoscellement de son extrémité, détermination précise de la température de la zone fondue etc...) nous a permis d'obtenir un matériau dont la haute pureté est attestée par les très hautes mobilités obtenues à basse température : 10^5 $cm^2/V.s.$ à 35°K, soit les plus hautes valeurs publiées jusqu'à présent, de même que par l'allure des spectres de photoluminescence ainsi que nous le verrons en III.2.a.

Nous suggérons que la pureté atteint une valeur limite dépendant d'un équilibre purification-contamination. Des micro-inhomogénéités sont présentes, dans certains échantillons, et paraissent responsables non seulement de basses mobilités à température ambiante, mais aussi de mobilités anormalement élevées à basse température : la mobilité à basse température n'est ainsi un indice de pureté que lorsque la mobilité théorique à température ambiante est observée.

Nous montrons que le type de la conductivité des cristaux de fusion de zone verticale dépend de l'état thermodynamique du matériau après synthèse. Cet état est contrôlé par la pression de vapeur de cadmium pendant la cristallisation en Bridgman.

Le rapport de deux raies excitoniques, d'énergie 1,5945 eV et 1,5915 eV caractérise l'état de compensation du matériau.

En définitive, nous avons obtenu un matériau de haute pureté, et de caractéristiques reproductibles et contrôlées, repondant à notre objectif initial et permettant d'entreprendre une étude d'imperfections natives.

CHAPITRE III

LES IMPERFECTIONS DANS LE TELLURURE DE CADMIUM

III.1. Position du problème. Discussion du rôle des défauts natifs.

Le problème de l'identification des imperfections natives dans CdTe n'est pas clairement résolu. Les modèles anciens proposés pour en expliquer les propriétés électriques, et, en particulier, le changement de type possible, lors de recuits ou de cristallisations en fonction de la pression de vapeur de cadmium, supposent généralement la présence, dans le matériau, de lacunes (acceptrices) et d'interstitiels (donneurs) de cadmium. Ainsi De NOBEL [6] choisit-il, à partir d'expériences préliminaires d'autodiffusion de Cd dans CdTe, le modèle de désordre de Frenkel (lacunes et interstitiels de cadmium : V_{Cd} et Cd_i) plutôt que celui de Schottky. Plus récemment, WHELAN et SHAW [85] trouvent le coefficient de diffusion du cadmium indépendant de P_{Cd}, ce qui leur semble éliminer l'hypothèse de la présence de Cd_i simples électriquement actifs.

WOODBURY et HALL [86], à partir d'expériences de diffusion de l'atome chalcogène dans les composés II-VI, expliquent leurs résultats en postulant la présence d'atomes chalcogènes interstitiels neutres diffusant rapidement. Ils suggèrent que, dans la plus grande partie du domaine du solidus, le mécanisme de l'établissement de l'équilibre chimique, aussi bien que les déviations à la stoechiométrie, sont dominés par des interstitiels neutres et que les seuls défauts électriquement actifs sont les lacunes du métal.

BORSENBERGER et STEVENSON [87], à partir d'expériences d'autodiffusion des atomes chalcogènes et métalliques en fonction de leurs pressions de vapeur dans des matériaux purs et d'autres dopés, concluent que les défauts natifs électriquement actifs dominants à "haute température", impliquent des imperfections associées au sous-réseau métallique (lacunes et interstitiels de cadmium ionisés, en concentration égale) et que le défaut dominant associé au sous-réseau chalcogène est un défaut neutre interstitiel, présent en concentration inférieure à celles associées au sous-réseau métallique. Ils proposent, pour expliquer le résultat de leurs expériences, un désordre de Frenkel ionisé avec, comme condition d'électro-neutralité :

$$V_{Cd}^{-(ou--)} = Cd_i^{+(ou\ ++)}$$

Plusieurs auteurs [88], [89], [90], à partir de mesures électriques effectuées à haute température (580-900°C), en fonction de P_{Cd}, trouvent que la conductivité électronique est proportionnelle à $P_{Cd}^{1/3}$ et supposent la présence de défauts natifs donneurs doublement ionisés (Cd_i ou V_{Te} ?). SMITH [89], dans le domaine des faibles pressions de cadmium, ne trouve pas de variation de la concentration en trous avec P_{Cd} et estime que le type p des échantillons résulte de la présence d'impuretés étrangères.

Ces modèles établis à haute température peuvent être notablement différents de ceux qu'on peut trouver après trempe jusqu'à la température ambiante. Il semble par conséquent qu'aient lieu, durant le passage haute température - température ambiante, des phénomènes d'associations et / ou de précipitation très difficilement contrôlables, qui modifient considérablement les propriétés du matériau. Il est ainsi très difficile, à partir de mesures à température ambiante, d'obtenir des informations sur les équilibres "haute température".

En conclusion, l'accord se fait, dans la littérature, sur les quelques points suivants : la conductivité électronique, à haute température, est due à un défaut doublement ionisé, probablement natif, tandis que la concentration de porteurs, dans le domaine type p, résulterait surtout de la présence d'un excès d'impuretés acceptrices, plutôt que de défauts accepteurs natifs. Les expériences de diffusion postulent généralement la présence d'atomes de chalcogènes interstitiels neutres.

Parmi les très nombreux niveaux localisés dans la bande interdite, les plus fréquemment isolés, et par conséquent les plus étudiés, sont les suivants :

- le niveau E_c - 0,010 eV correspond à des donneurs hydrogénoïdes. L'origine de ces donneurs n'a pas été clairement déterminée. Rien n'indique pour l'instant qu'ils soient constitués par des défauts natifs.

- les niveaux E_v + 0,05 eV et E_v + 0,15 eV sont souvent attribués à des défauts natifs, sans preuve décisive. L'hypothèse de l'attribution du niveau E_v + 0,05 eV à la lacune de cadmium une fois ionisée est fréquemment émise.

- le niveau E_c - 0,6 eV (sa position à tendance à fluctuer suivant les échantillons ou les méthodes de mesure) correspondrait à la lacune de cadmium deux fois ionisée, ou à un défaut natif l'impliquant.

- le niveau E_c - 0,06 eV est attribuable à un défaut natif, ou à un complexe impliquant un défaut natif. Il est jusqu'à présent associé à la lacune de tellure. Son caractère double accepteur a été récemment remis en cause par STRAUSS [123]. A la suite de mesures électriques menées sous pression hydrostatique, il suggère que le niveau 0,06 eV serait un niveau donneur associé à un minimum secondaire de la bande de conduction. Nous nous sommes particulièrement intéressés à ce centre (§ III.3.c.).

Dans l'état actuel des recherches, il semblerait plus

raisonnable de parler, plutôt que d'interstitiel ou de lacune de cadmium, de centre anion, défaut associé à un excès d'anion, et de centre cation, défaut associé à un excès de cation.

III.2. Etude des niveaux localisés dans le matériau pur.

La première approche des défauts de réseau dans le tellurure de cadmium a été pour nous de mettre en évidence les niveaux localisés auxquels ils correspondent, au moyen des différentes méthodes physiques de caractérisation que nous avons exposées au chapitre I. Nous avons corrélé les résultats obtenus avec divers paramètres de l'élaboration du matériau soit au stade de la synthèse, de la purification, des dopages ou des recuits.

III.2.a. Etude par photoluminescence.

La figure 31 représente le spectre de luminescence d'un échantillon (16 A2) dont les caractéristiques électriques ont été précédemment données (§ II.5.b.). Ce spectre est typique d'un échantillon de haute pureté non compensé : l'intensité de la raie correspondant à la recombinaison des excitons libres, avec n = 1 (1,597 eV) [30], [31], [91], [92] qui est réabsorbée dans le cristal [66], est remarquablement élevée. Ses deux répliques phononiques (n = 2 et 3), très intenses, sont à 1,577 eV et 1,5565 eV. La raie à 1,5945 eV est attribuée à la recombinaison d'excitons piégés sur les donneurs hydrogénoïdes neutres, à E_c = 0,011 eV [66]. Par comparaison la raie à 1,5915 eV associée à la recombinaison d'excitons piégés sur un accepteur neutre, à $E_A = E_v + 0,05$ eV, est très faible.

L'argumentation concernant ces deux dernières raies est basée sur la comparaison des énergies de liaison de l'exciton avec les énergies d'ionisation des centres donneurs et accepteurs connus.

Dans la région 1,550 eV (Fig. 31), généralement riche en transitions inter-impuretés, n'émerge qu'une faible raie à 1,540 eV.

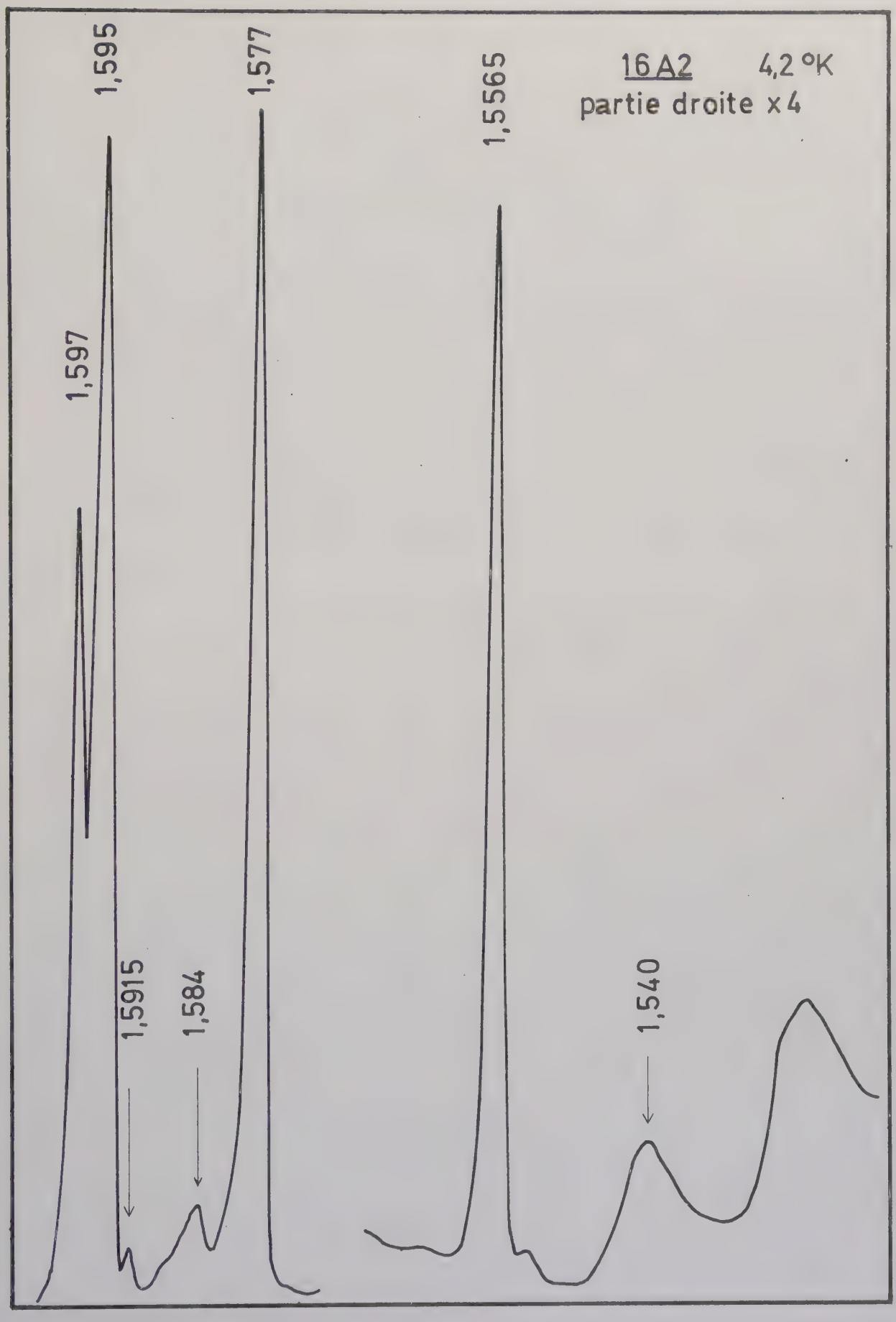

16 A2 4,2 °K
partie droite x 4
1,595
1,597
1,577
1,5565
1,5915
1,584
1,540

Fig. 31

Les échantillons plus impurs, de mobilité moins élevée (3 à 7.10^4 $cm^2/V.s.$ à 35°K) donnent des spectres de luminescence présentant des transitions plus nombreuses, intéressantes à étudier.

Dans la région des hautes énergies, fig. 32, la raie 1,5935 eV peut sans doute être attribuée à la recombinaison d'excitons piégés sur une autre impureté. L'élevation de la température de 4,2 à 20,5°K modifie profondément le spectre. La raie 1,5915 eV subit un affaiblissement très important, de sorte que la raie 1,5945 eV domine alors cette région du spectre (Fig. 32). Une réduction de l'intensité d'excitation dans un rapport 100 a un effet qualitativement semblable au précédent (Fig. 33).

Dans la région d'énergie moyenne du spectre, quatre raies sont clairement visibles : dans l'ordre d'intensité croissante : 1,557 eV, 1,550 eV, 1,540 eV, 1,531 eV (Fig. 34). Les répliques phononiques de ces deux dernières raies apparaissent du côté basse énergie, à une distance égale à celle du phonon optique longitudinal : ~ 21 meV [30]. Le doublet 1,531 - 1,540 eV se comporte d'une manière caractéristique en fonction de la température et de l'intensité d'excitation E (Fig. 34 et 35) : d'une manière générale, la raie de haute énergie s'intensifie plus rapidement que la raie basse énergie lorsque E croît ; de même la raie 1,540 eV s'amplifie lorsque la température s'élève, alors que la raie 1,531 eV reste stationnaire ou diminue légèrement d'amplitude (les courbes de la fig. 34 ne sont pas à la même échelle).

Discutons ces résultats.

La dépendance des raies 1,591 eV et 1,594 eV en fonction de E (Fig. 33) peut s'expliquer comme suit. A la température de 4°K, sous forte excitation lumineuse, tous les donneurs et accepteurs sont neutralisés. Le fait que les raies 1,594 eV - recombinaison d'excitons piégés sur donneurs neutres - et 1,591 eV - recombinaison d'excitons piégés sur accepteurs neutres - n'évoluent pas de la même façon en fonction de l'intensité d'excitation reflète probablement une différence des sections efficaces de capture des donneurs et des accepteurs. Ainsi

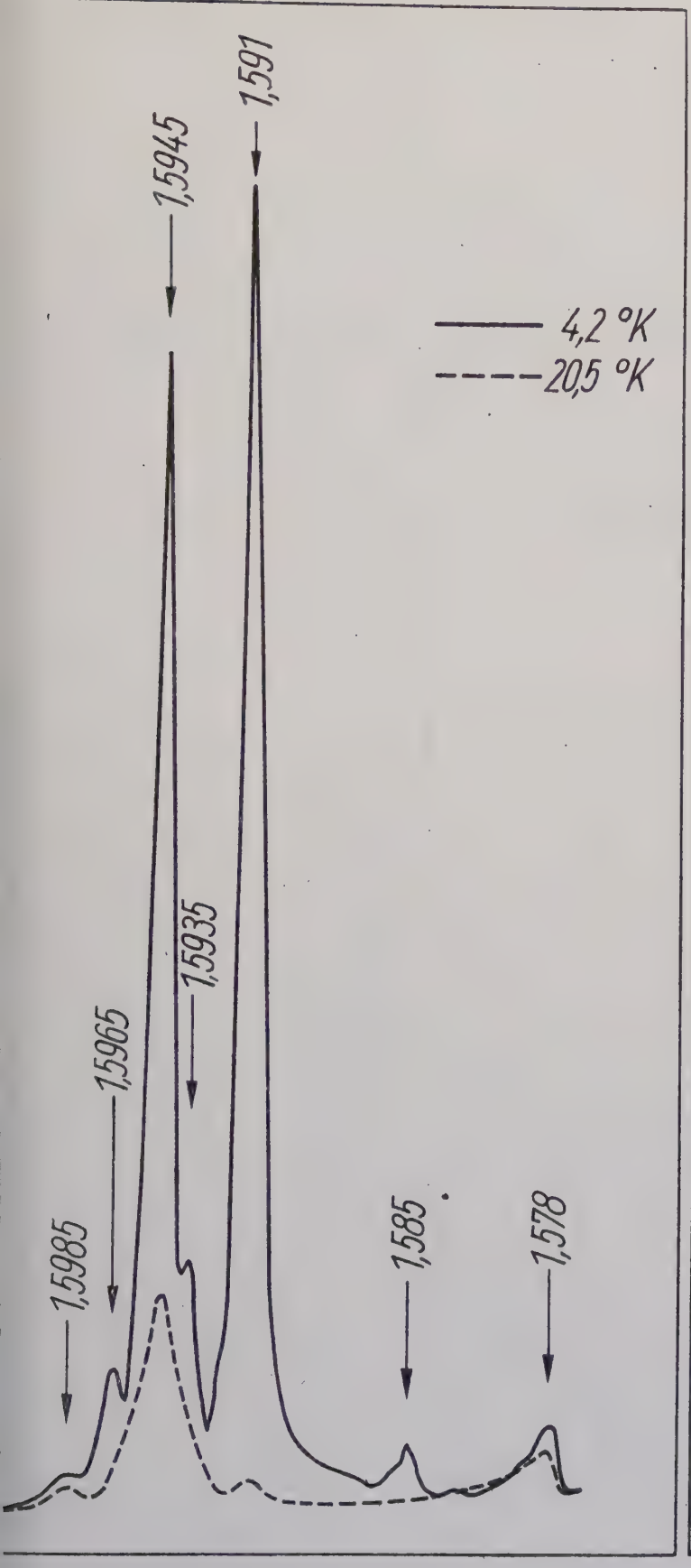

1,591
1,5945
4,2 °K
20,5 °K
1,5935
1,5965
1,5985
1,585
1,578

Fig. 32

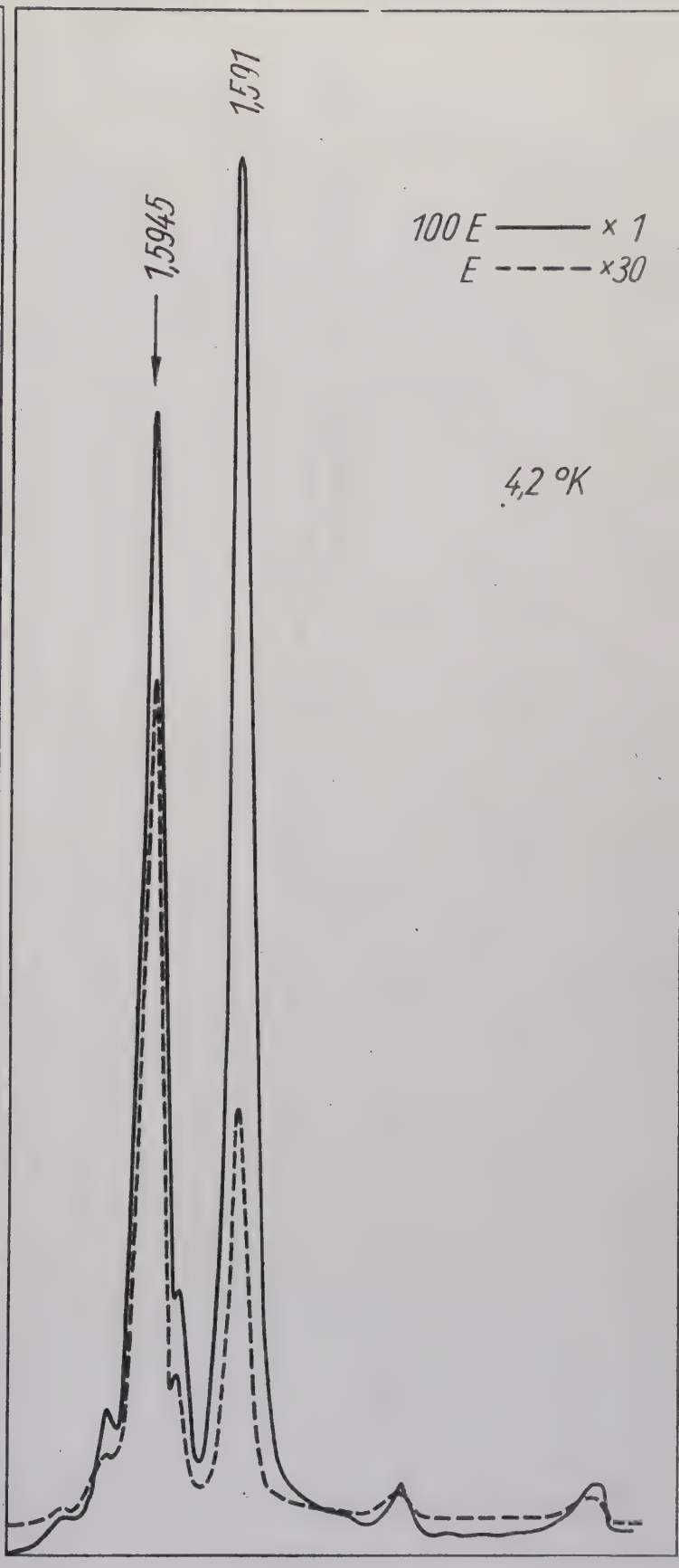

1,591
1,5945
100 E —— x 1
E ---- x30
4,2 °K

Fig. 33

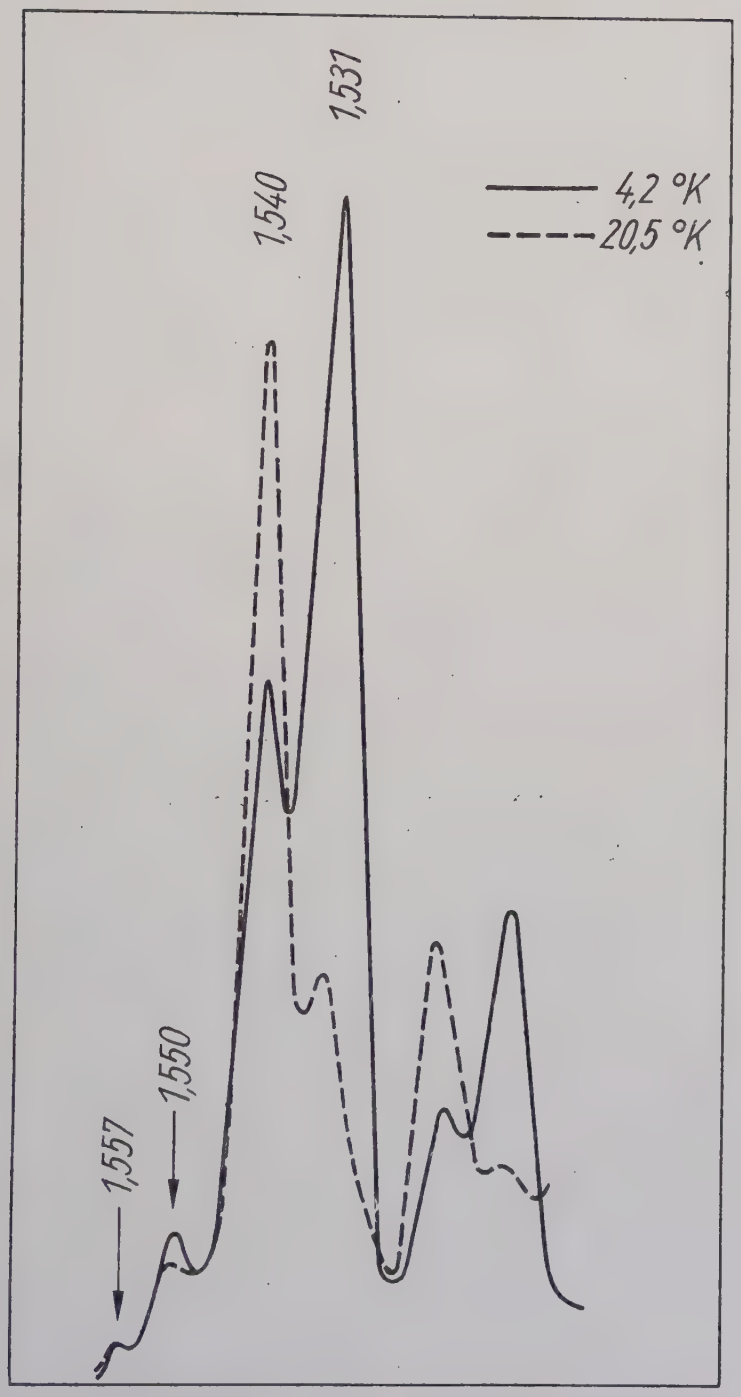


Fig. 34

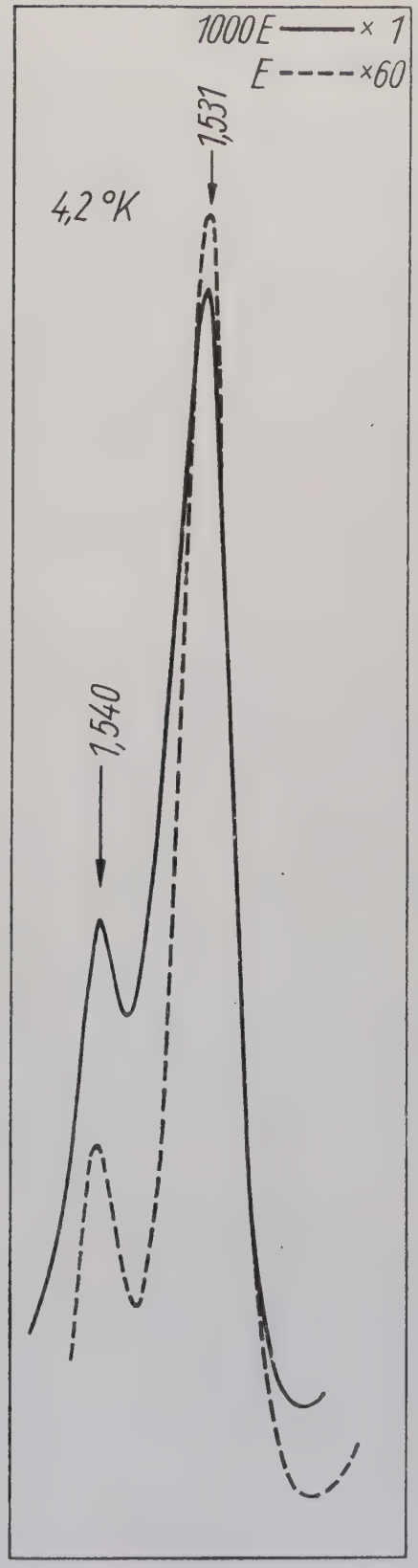


Fig. 35

s'expliquerait la neutralisation plus facile des donneurs que des accepteurs.

Les variations avec la température des raies 1,591 et 1,594 eV sont plus délicates à interpréter en l'absence d'une mesure d'énergie d'activation. Pour ce qui est de l'évolution comparée de l'intensité de ces raies, une explication a été proposée par NOBLANC [133], basée sur l'existence d'un facteur exponentiel en - $h\nu/kT$ dans l'expression de l'intensité d'émission. En tout état de cause, il serait intéressant de préciser les mécanismes physiques de dissociation thermique des complexes excitoniques. Nous voudrions seulement, cependant, soulever les problèmes que posent la liaison de ces raies excitoniques avec le doublet 1,531 - 1,540 eV, relation discutée par PANOSSIAN et al [93].

Dans cette interprétation, analogue à celle de l'émission verte de CdS et suggerée par nous antérieurement [94], les raies 1,531 et 1,540 eV sont attribuées respectivement à des transitions donneur - accepteur, bande de conduction - accepteur, le donneur et l'accepteur étant ceux qui forment les complexes excitoniques. Partant de là, il est intéressant de comparer les évolutions respectives, avec la température, de ces raies et des raies excitoniques . Une difficulté se présente alors : les variations en sens opposé des raies 1,5915 eV et 1,540 eV, impliquant toutes deux l'existence de trous piégés sur les centres accepteurs. Entrons dans le détail en examinant les différents mécanismes thermiques possibles.

L'ionisation des centres accepteurs par émission thermique des trous piégés est un phénomène négligeable dans l'intervalle de température considéré, et qui aurait un effet inhibiteur sur la transition 1,540 eV. Par ailleurs les processus de dissociation du complexe accepteur neutre - exciton (A^X, X) sont les suivants :

$$(A^X, X) \longrightarrow A^X + X$$

$$(A^X, X) \longrightarrow (A^-, X) + h \text{ (trou libre)}.$$

$$(A^X, X) \longrightarrow A^- + h \text{ (trou libre)}.$$

La dissociation du complexe (mécanisme 1) a une probabilité inférieure à celle relative au complexe exciton - donneur. La même règle s'applique à la formation d'un complexe accepteur ionisé - exciton (mécanisme 2), qui d'ailleurs serait interdite, d'après la règle de HOPFIELD [95], dans CdTe où $m_h/m_e > 1,4$. Le troisième mécanisme correspond à l'ionisation du centre accepteur par effet Auger, et, là encore, aurait un effet inhibiteur sur la raie 1,540 eV. En définitive, l'évolution comparée en fonction de la température de cette raie avec la raie excitonique 1,5915 eV ne s'accorde pas simplement avec l'hypothèse avancée au sujet de l'origine de ces raies.

Il se pourrait que les excitons se piègent sur des centres accepteurs distincts, mais d'énergie d'ionisation voisine, de ceux impliqués dans la transition 1,540 eV, ou, ce qui revient au même, que l'excitation soit transférée, lorsque la température s'élève, sur des centres différents. On peut penser qu'une partie des complexes excitoniques présents se recombinent, par effet Auger, avec émission de porteurs libres dans les bandes. Ceci est à mettre en relation avec l'existence d'une conduction entre impuretés dans CdTe à basse température [96], et avec le mécanisme d'interaction excitons - bande d'impureté analysé dans GaP [97]. La croissance de la raie 1,540 eV, entre 4,2 et 20,5°K, résulterait alors d'une augmentation de la concentration en électrons libres, faisant suite à ces processus Auger.

Signalons, pour terminer cette discussion, que l'évolution du doublet 1,531 eV - 1,540 eV avec l'intensité d'excitation semble, de prime abord, en accord avec une interprétation du type : émission verte dans CdS. En effet la transition à 1,540 eV implique la recombinaison entre deux particules, électrons libres et trous piégés, dont les concentrations, nulles à E = 0, croissent avec E : l'émission à 1,531 eV ne dépend de E (aux faibles excitations) que par l'intermédiaire de la concentration en troux piégés.

Notons enfin que les raies 1,530 et 1,540 eV peuvent se déplacer de plusieurs meV vers les hautes énergies suivant la pureté des échantillons examinés, ce qui révèle une diminution de l'énergie d'ionisation E_A du ou des centres accepteurs impliqués, résultant soit de la modification de la structure d'un complexe ou de l'apparition d'un centre accepteur différent de plus faible énergie d'ionisation.

III.2.b. Etude par photocapacitance.

Les variations de capacité en fonction de l'énergie photonique, enregistrées sur une diode de Schottky faite en évaporant de l'or sur un échantillon pur de fusion de zone, sont représentées figure 36. La lumière traverse la couche d'or semi transparente.

A 77°K sont révelés deux niveaux proches de la bande de conduction : le niveau à E_c - 0,014 eV est le niveau du donneur hydrogénoïde déjà mentionné. L'autre niveau, à E_c - 0,033 eV n'a pas été précédemment discuté : il pourrait être associé à un niveau donneur plus profond.

A 20°K, le niveau donneur hydrogénoïde est encore détecté, à E_c - 0,011 eV. Le niveau localisé à E_c - 0,020 eV semble correspondre au niveau donneur profond vu, ci-dessus, à 77°K. La courbe montre, en plus, la présence d'un niveau accepteur superficiel à E_v + 0,009 eV, jamais encore remarqué, et d'un niveau très superficiel à E_c - 0,004 eV, qui pourrait être le premier état excité du donneur hydrogénoïde.

La définition des courbes obtenues est fonction de la valeur de la tension de polarisation inverse appliquée à la diode de Schottky, ainsi que l'indique la figure 37. Ces courbes, établies pour un échantillon de mobilité $5,85.10^4$ $cm^2/V.s.$ à 35°K, montrent également que la variation de capacité ΔC diminue, pour une longueur d'onde donnée de la lumière excitatrice, quand croît la tension de polarisation, bien que s'élargisse la zone de charge d'espace concernée. Ceci est dû au phénomène antagoniste de thermoionisation mentionné en I.3.d., lui aussi fonction de la tension de polarisation inverse, et qui croît plus vite avec cette tension.

Trois niveaux supplémentaires apparaissent à 20°K : E_v + 0,027 eV, et deux accidents de la courbe à 0,049 eV et 0,058 eV, qui semblent être aussi des niveaux accepteurs.

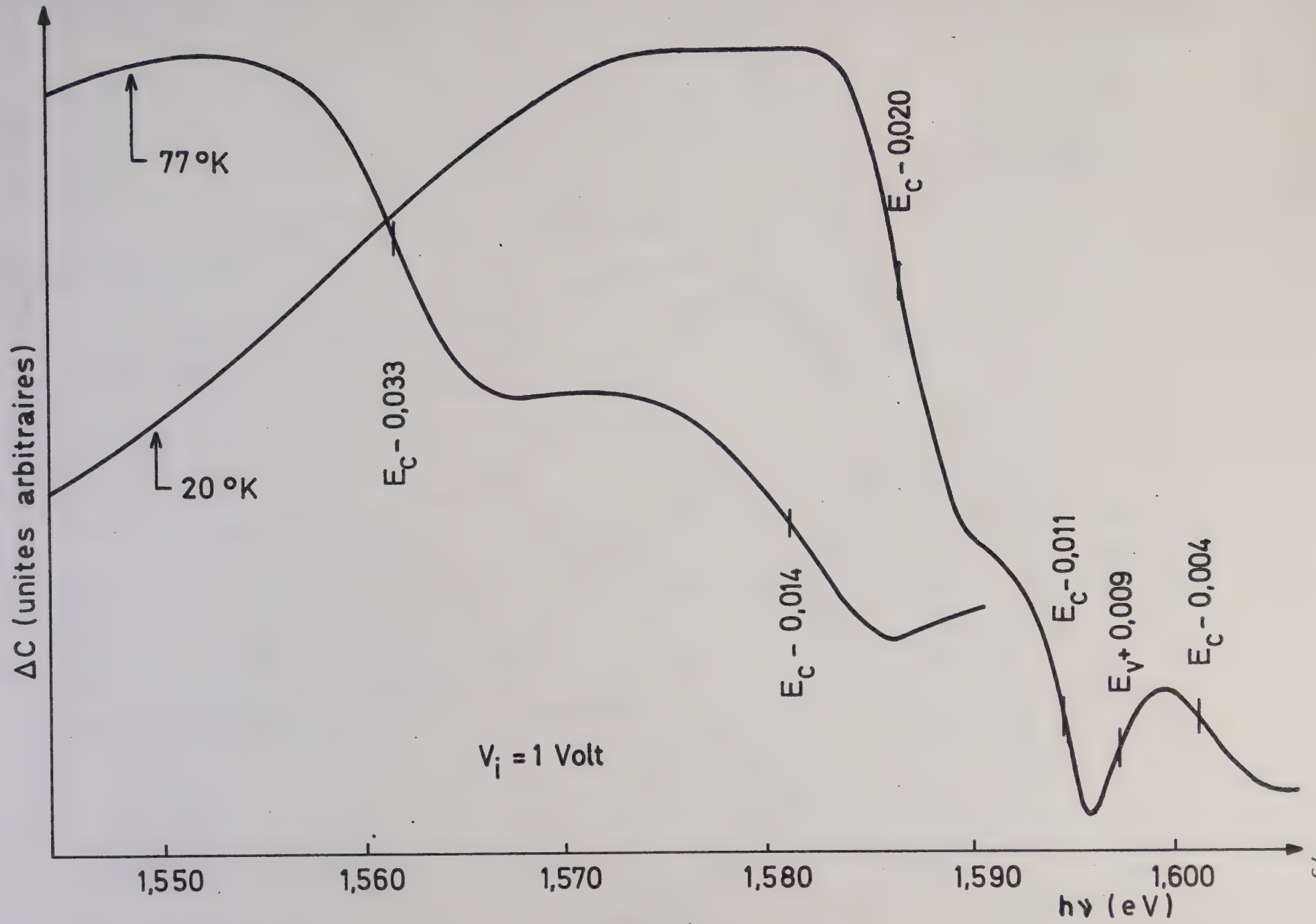

77 °K
20 °K
ΔC (unites arbitraires)
E_c - 0,033
E_c - 0,014
E_c - 0,020
E_c - 0,011
E_v + 0,009
E_c - 0,004
V_i = 1 Volt
1,550
1,560
1,570
1,580
1,590
1,600
hν (eV)

Fig. 36

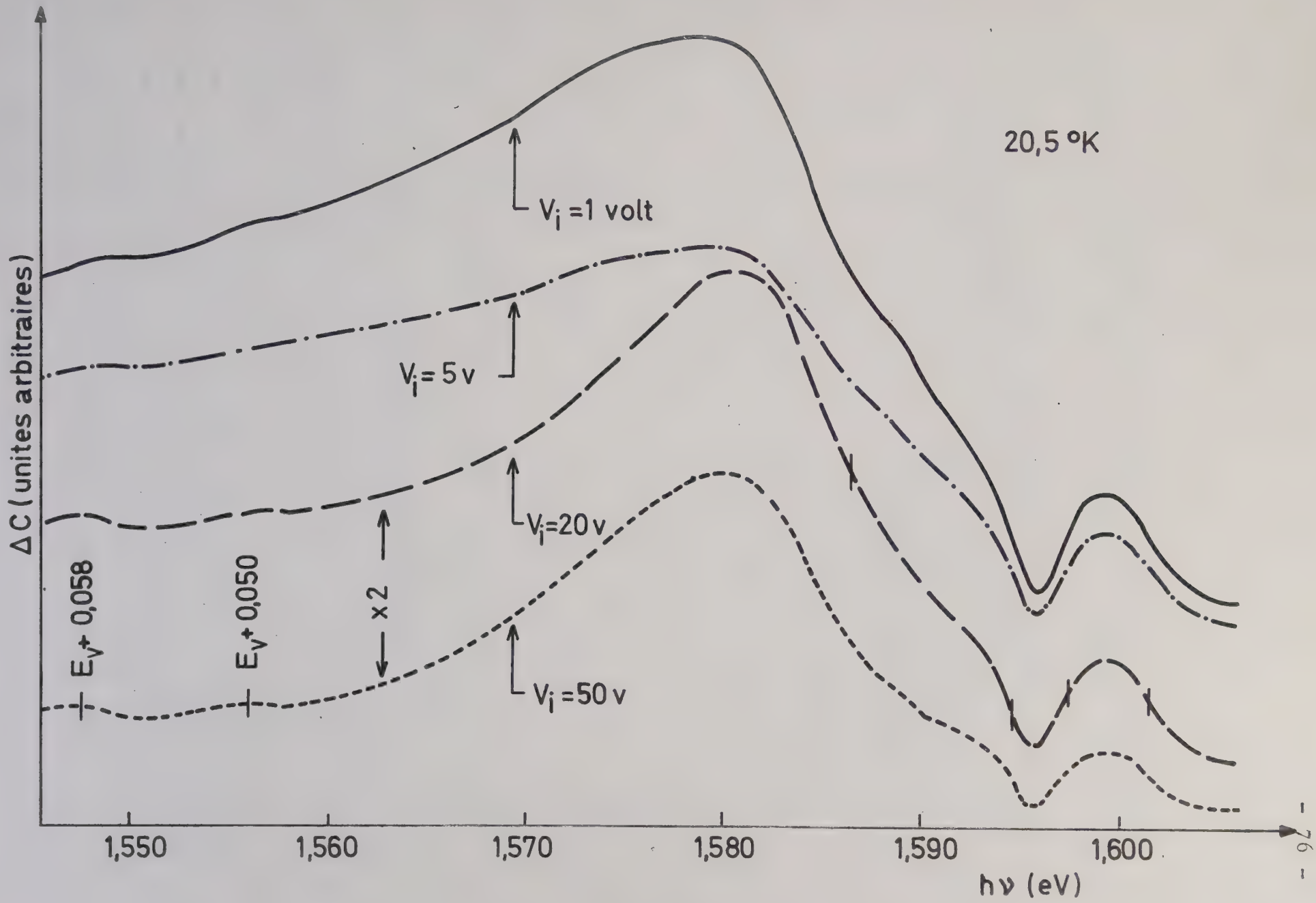

20,5 °K
ΔC (unites arbitraires)
V_i = 1 volt
V_i = 5 v
V_i = 20 v
V_i = 50 v
x 2
E_v + 0,058
E_v + 0,050
1,550
1,560
1,570
1,580
1,590
1,600
hν (eV)

Fig. 37

Le tableau suivant fait le point des niveaux isolés par cette méthode sur des échantillons de haute mobilité à 20°K.

Position énergétique des niveaux (eV)	Identification
0,004	Premier état excité du donneur hydrogénoïde
0,009	Accepteur superficiel
0,011	Donneur hydrogénoïde
0,020	Donneur
0,027	Accepteur
0,049	Accepteurs (?)
0,058	

III.2.c. Autres mesures de capacité.

Les expériences de photoluminescence et de photocapacitance ne nous ont permis d'atteindre que des niveaux localisés superficiels. Aussi avons nous mené d'autres expériences de mesures de capacité pour tenter d'obtenir des renseignements sur les concentrations des centres plus profonds présents dans CdTe. Ces centres pièges profonds provoquent, dans le cas des détecteurs de particules nucléaires, des recombinaisons parasites particulièrement nuisibles. Nous avons entrepris des mesures de capacité par la méthode développée par SAH et al [98].

Considérons un niveau accepteur profond, dans une barrière de Schottky sur un cristal de type N, d'énergie $E_T < E_F$ ($E_F \longrightarrow$ niveau de Fermi).

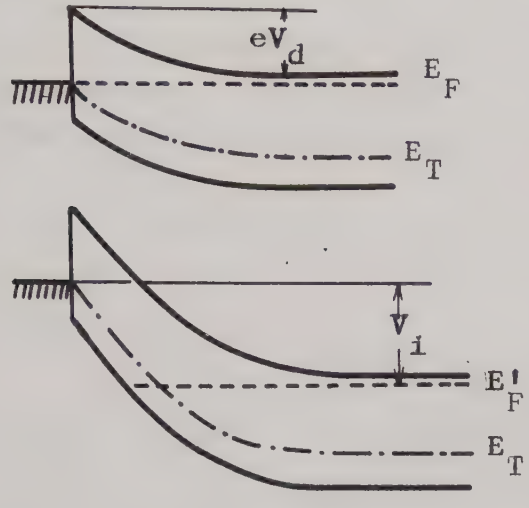


Fig. 38

L'application d'une tension de polarisation inverse V_i pourra faire passer E_F à la valeur E'_F dans la région N (Fig. 38), telle que les électrons piégés sur les centres accepteurs quittent ceux-ci dans la région de charge d'espace. On mesure alors une capacité $C_{300°K}$. On refroidit ensuite la diode à une température T, tout en maintenant identique la tension de polarisation V_i, ce qui ne modifie pas, en principe, sa capacité. A basse température, on annule V_i, ce qui a pour effet de remplir les centres accepteurs, puis on réapplique la tension de polarisation V_i. L'état de charge des centres profonds pourra être maintenu, quand la tension de polarisation passe de 0 à $-V_i$, si la température de la jonction est suffisamment basse pour que l'émission thermique puisse être négligée. Une basse température est également souhaitable puisque E_F, du du côté N, est alors plus près du bord de bande, et le remplissage des états à $V_i = 0$ peut être obtenu même pour des niveaux assez superficiels. Durant tout le cycle d'expériences, la diode est, bien entendu, maintenue à l'obscurité.

A température ambiante, $N = N_D - N_T \cdot e_p^{\circlearrowleft}/(e_n^{\circlearrowleft} + e_p^{\circlearrowleft})$, pour une grande polarisation inverse, avec

N : concentration nette en impuretés ionisées dans la zone de charge d'espace,

N_T : nombre total d'accepteurs profonds,

e_n^t et e_p^t : vitesses d'émission thermique, respectivement des électrons et des trous, à partir du centre profond.

A basse température, à $V = -V_i$, après le remplissage des accepteurs profonds, $N = N_D - N_T$. Pour un niveau profond localisé tel que $\frac{E_g}{2} < E_T < E_F$, $e^t_n >> e^t_p$, puisque l'énergie d'activation thermique de l'émission des électrons, $E_c - E_T$, est inférieure à celle de l'émission de trous, $E_T - E_v$; et l'expression finale simplifiée est :

$$C^2\ (300°K) - C^2\ (T) = [qK_s t_o A^2/(V_D + V_i)]\ N_T$$

avec

q : charge de l'électron

K_s : constante diélectrique du matériau

A : surface de la diode

Cette formule peut être généralisée au cas de niveaux donneurs profonds, ce qui ne permet pas de distinguer, en N_T, les proportions de centres accepteurs ou donneurs.

Nous avons mené cette expérience sur plusieurs échantillons refroidis à la température de l'azote liquide. Une anomalie se présentait, dans le cycle, que nous n'avons pas expliquée : la capacité, C_1 à 77°K, sous polarisation inverse V_i, et avant annulation de cette tension (ou polarisation directe de la diode) était différente de la capacité à 300°K sous la même polarisation. Aussi avons nous considéré la différence $C^2_1\ (77°K) - C^2_2\ (77°K)$, C_2 étant la capacité sous polarisation inverse après remplissage des centres. Les concentrations obtenues semblent fonction de la pureté.

Les valeurs N_T ainsi déterminées sont données, pour deux échantillons de caractéristiques très différentes, dans le tableau ci-après.

NOM	N_T cm^{-3}	$n_{300°K}$ cm^{-3}	$\mu_{300°K}$ $cm^2/V.s.$	$n_{35°K}$ cm^{-3}	$\mu_{35°K}$ $cm^2/V.s.$
14 A2	$1,5.10^{13}$	$4,8.10^{14}$	1070	$2,92.10^{14}$	$6,05.10^4$
74 Y	4.10^{14}	$1,77.10^{16}$	630		10^3

En conclusion, après avoir posé d'une façon générale le problème de l'identification des défauts natifs dans le tellurure de cadmium, nous avons étudié par photoluminescnece et photocapacitance les centres présents dans le matériau non recuit.

En photoluminescence, l'émission 1,531 - 1,540 eV est suggérée, en accord avec d'autres auteurs, analogue à l'émission verte de CdS, tandis que nous discutons les problèmes posés par la relation de ces raies avec les raies excitoniques.

Plusieurs ambiguités relatives à la position des niveaux vis-à-vis des bandes, résultant en particulier des mesures de photoluminescence, ont été levées par la mise en oeuvre de la technique de photocapacitance, jamais utilisée jusqu'à présent sur le tellurure de cadmium.

Plusieurs niveaux ont été découverts ou confirmés par cette technique : 0,004 eV - 0,011 eV - 0,020 eV au-dessous de la bande de conduction, 0,009 eV - 0,027 eV - 0,049 eV - 0,058 eV au-dessus de la bande de valence, tandis que d'autres mesures de capacité ont permis d'évaluer les concentrations de centres profonds.

III.3. Les recuits.

III.3.a. Principe des recuits.

Les traitements thermiques entraînent l'homogénéisation du matériau, la création ou l'activation de certains centres - ce qui autorise alors leur étude - et sont un outil puissant pour agir sur l'écart à la stoechiométrie du matériau.

Le tellurure de cadmium se dissocie en effet, à l'état solide, suivant la relation d'équilibre :

$$CdTe\ (s) \rightleftharpoons Cd\ (g) + 1/2\ Te_2\ (g)$$

à laquelle correspond l'équation. $P_{Cd}\ P_{Te_2}^{1/2} = K(T)$ par application de la loi d'action de masse. Par ailleurs il est connu que la pression partielle de l'un des composants, fixée au-dessus du solide, détermine la composition de celui-ci. Des recuits à haute température, agissant sur l'équilibre solide vapeur [6] [99], peuvent donc modifier l'écart à la stoéchiométrie du matériau. Ceci est accompli, dans nos expériences, en plaçant dans un four, de profil de température schématisé fig. 39, une ampoule, scellée sous vide secondaire, contenant à une extrémité un échantillon de CdTe, et à l'autre, un morceau de cadmium ou de tellure. A la température T_c, à laquelle se trouve le cristal de CdTe, correspond une certaine constante $K\ (T_c)$ tandis que, à l'autre extrémité de l'ampoule, à la température T_f, correspond la pression de vapeur de l'élément pur, Cd ou Te, à cette température. La pression totale, au-dessus du CdTe, est, d'après la loi de Raoult :

$$P_T = n\ P_{Cd} + (1 - n)\ P_{Te_2}$$

n étant relatif à l'écart à la stoechiométrie du matériau. Si le cristal a une composition correspondant à la zone délimitée par la ligne des trois phases (Fig. 18) pour laquelle $P_{Cd} >> P_{Te_2}$, la pression totale dans une ampoule contenant un cristal de CdTe et du cadmium au point froid, correspondra à la pression de cadmium pur à la température T_f. Ceci n'est plus vrai quand

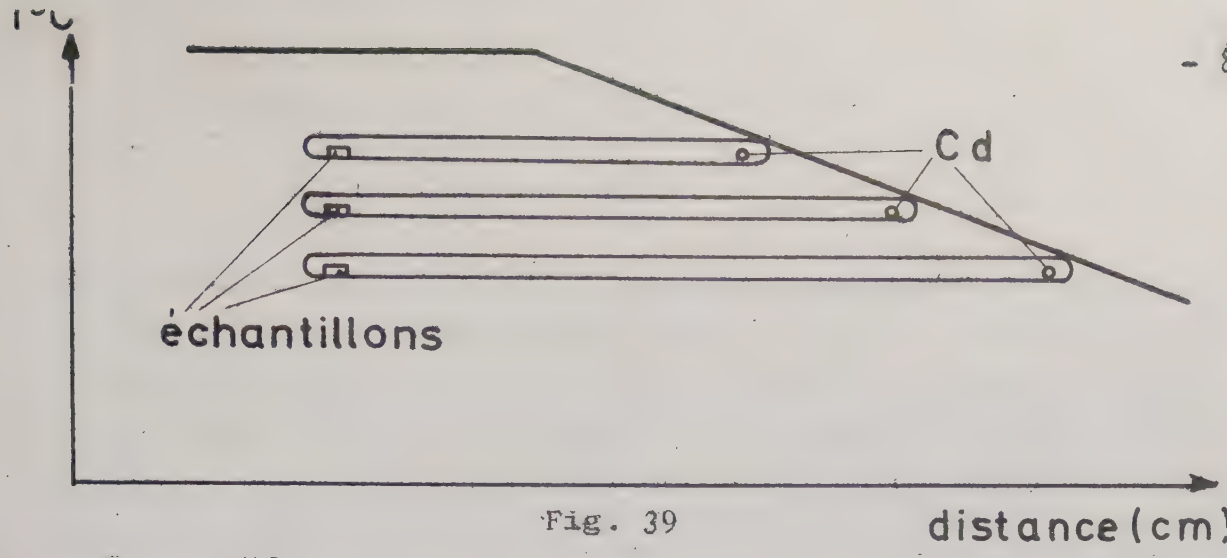
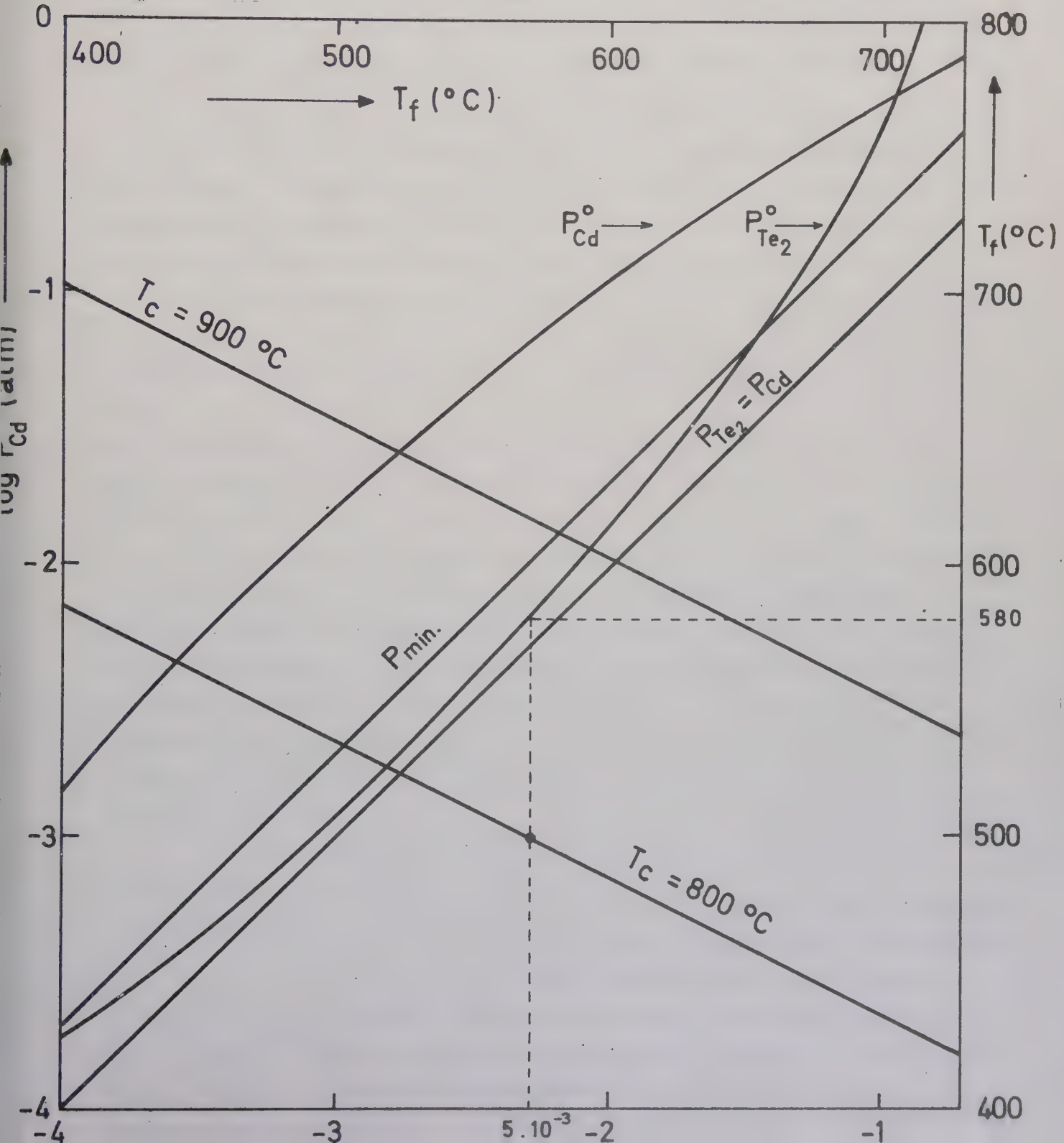

T°C
Cd
échantillons
distance (cm)

Fig. 39


0
400
500
600
700
800
T_f (°C)
P°_{Cd}
$P^\circ_{Te_2}$
T_f(°C)
-1
-2
-3
-4
T_c = 900 °C
$P_{Te_2} = P_{Cd}$
$P_{min.}$
580
T_c = 800 °C
5.10^{-3}

les pressions de cadmium et de tellure deviennent voisines. La pression totale est constante tout au long de l'ampoule, et correspond à la pression de vapeur de l'élément pur placé au point froid. Dans le cas, par exemple, de cadmium au point froid et de la condition $P_{Te_2} > P_{Cd}$ au-dessus du cristal, on est en présence d'une impossibilité physique. Il est donc indispensable de travailler sous pression de cadmium, quand $P_{Cd} > P_{Te_2}$, c'est-à-dire au delà de la ligne $P_{Cd} = P_{Te_2}$, et en pression de tellure quand $P_{Te_2} > P_{Cd}$.

A cet effet, nous avons construit l'abaque de la figure 40, à quatre entrées : en ordonnée gauche et en abscisse inférieure sont portés respectivement les logarithmes des pressions de cadmium et de tellure, en abscisse supérieure et en ordonnée droite les températures des points froids des ampoules, correspondant respectivement aux pressions de cadmium et de tellure. Les lignes T_c = 800°C et T_c = 900°C traduisent les valeurs de K pour ces températures de recuit et sont relatives aux échelles P_{Cd} et P_{Te_2}. Sont également portées sur cet abaque les pressions de cadmium pur : P°_{Cd} (ordonnée gauche et abscisse supérieure) et de tellure pur $P^{\circ}_{Te_2}$ (ordonnée droite et abscisse inférieure). Pour les valeurs de K situées à gauche de la ligne $P_{Te_2} = P_{Cd}$, on travaillera en pression de cadmium, et pour celles situées à droite de cette ligne, en pression de tellure. Ainsi, par exemple, dans ce dernier cas, à un recuit à 800°C et pour une valeur de K figurée par le point noir, correspondra une pression de tellure de 5.10^{-3} atm. (donc supérieure à la pression de cadmium correspondante de 10^{-3} atm.) à laquelle on associe, par l'intermédiaire de la courbe $P^{\circ}_{Te_2}$, la température de point froid de 580°C.

Un paramètre essentiel des recuits est, bien entendu, leur durée, c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre des phases. Les cinétiques de diffusion dans CdTe sont complexes et assez mal connues. Certains auteurs les ont étudiées [85], [86], [87], [63], [100]. Deux cinétiques successives de diffusion interviennent. L'une, très rapide, peut conduire à une modification importante des propriétés du matériau, l'autre, très lente, à une action beaucoup plus faible. Cependant, pour des recuits de longue durée, se superpose une diffusion venant de la

surface du matériau, et dont l'oxygène est probablement responsable.

Nous avons procédé essentiellement à des recuits brefs. (Les résultats des recuits longs sont analysés en annexe II).

Ces recuits ont été originellement utilisés par LORENZ et al [101], [103] pour mettre en évidence le centre double accepteur localisé à Ec - 0,06 eV. Nous avons pratiqué ce type de recuits pour étudier ce centre.

Ainsi que nous l'avons vu chapitre IV, nous avons obtenu après fusion de zone verticale, soit des échantillons de haute mobilité à 35°K mais de mobilité anormalement faible à l'ambiante, dans lesquels nous avons supposé la présence de domaines compensés - nous les appelerons échantillons de type I - soit des échantillons de haute mobilité à 35°K et présentant à température ambiante la valeur théorique de mobilité, d'environ 10^3 $cm^2/v.s.$, donc de haute pureté et homogènes - nous les appelerons échantillons de type II.

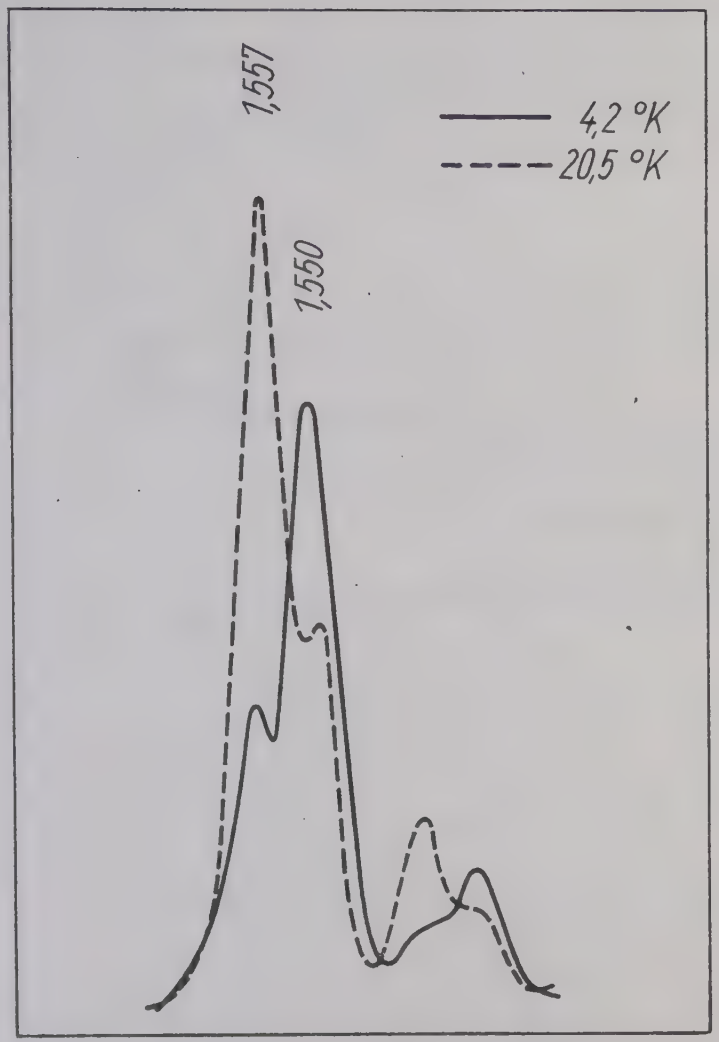
Nous avons effectué sur ces deux types de matériau des recuits brefs, d'une durée généralement de dix minutes à 900°C, qui conduisent, ainsi qu'il a été montré [101], à des échantillons homogènes. Un premier processus de diffusion, à 900°C, permet en effet de mettre le cristal en équilibre avec sa vapeur en deux ou trois minutes.

III.3.b. - Recuits brefs sur le matériau de type I.

Ces échantillons présentent, avant recuit, un spectre de photoluminescence caractéristique représenté figure 34 : dans la "région 1,550 eV" émergent le plus souvent deux raies à 1,530 et 1,540 eV parfois accompagnées d'une raie, plus faible à 1,550 eV.

Le résultat caractéristique des traitements thermiques brefs effectués à 900°C avec P_{Cd} = 0,5 bar est, à la température de 4°K, le remplacement du doublet 1,530 - 1,540 eV par le doublet 1,550 - 1,557 eV (Fig. 41 et 42). En même temps, (Fig. 43), la raie 1,5945 eV, attribuée à la recombinaison d'excitons piégés sur donneurs neutres, est très fortement atténuée, alors

Fig. 41



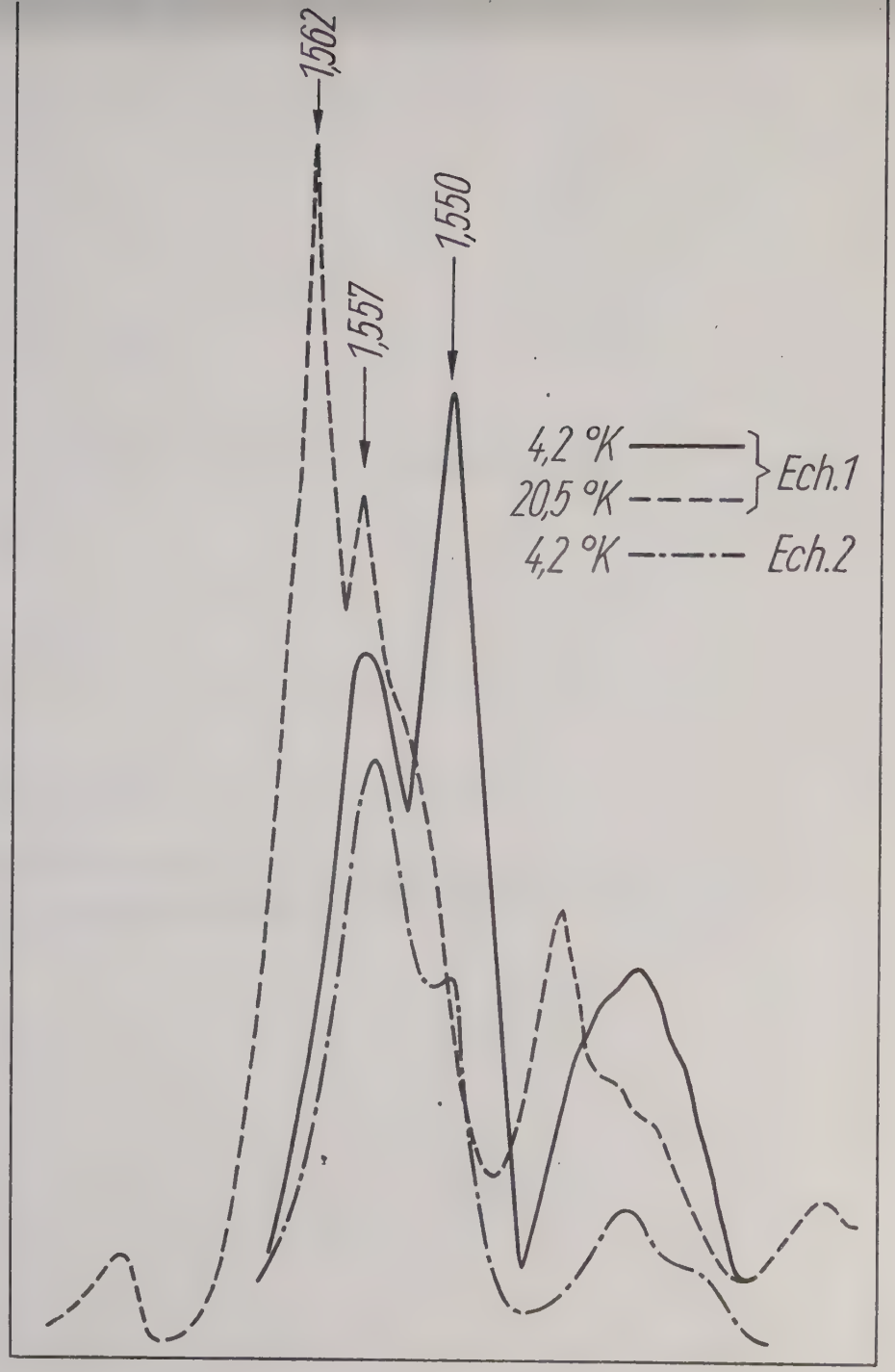


Fig . 42

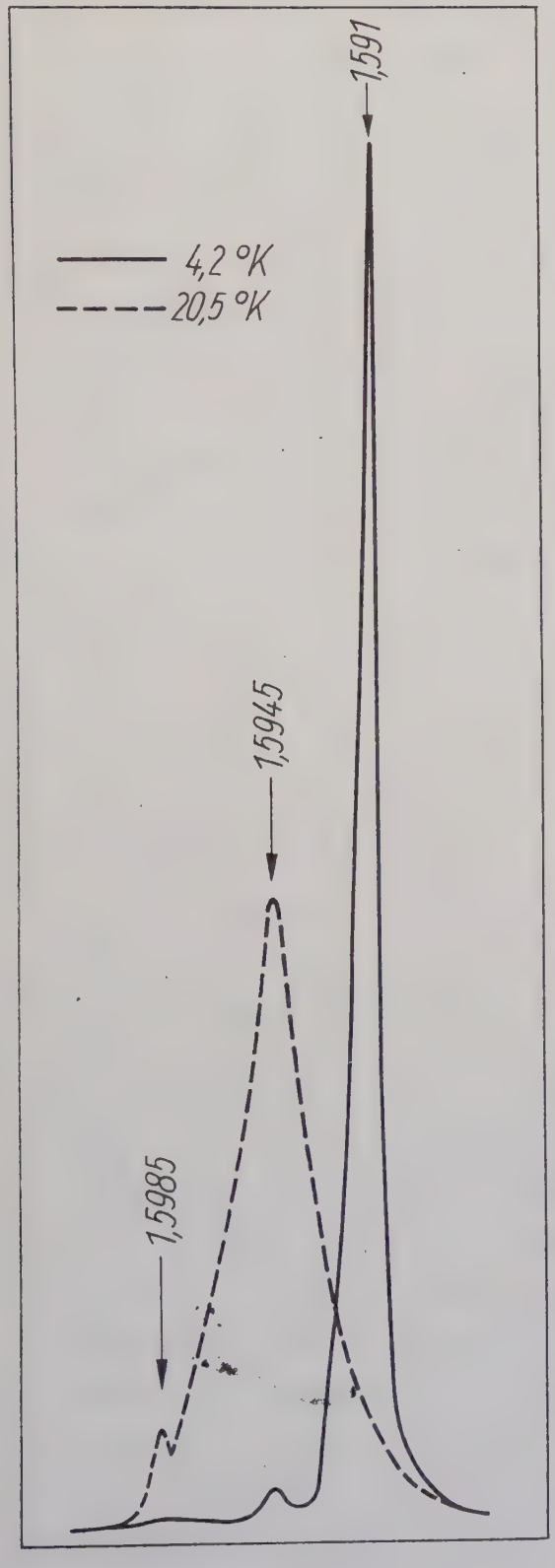


Fig. 43

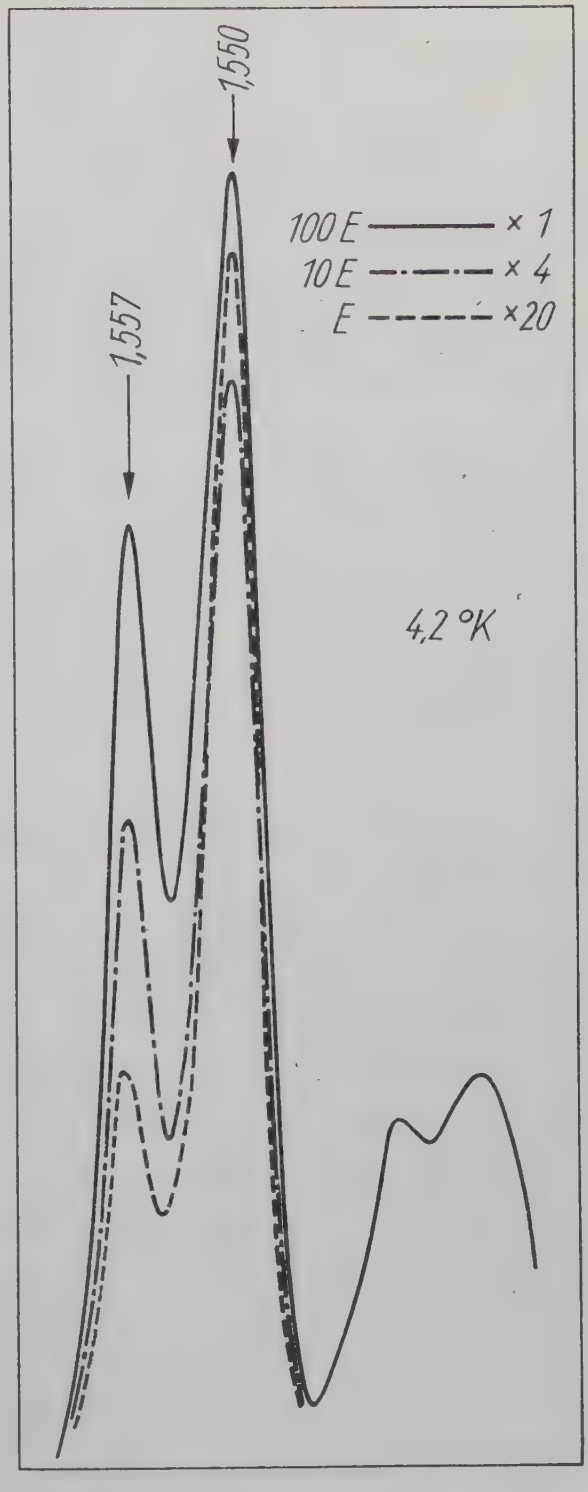


Fig. 44

que la raie 1;5915 eV s'amplifie et s'élargit.

Discutons ces résultats.

Les mesures électriques, effectuées sur ces échantillons recuits, révèlent une très faible concentration électronique ($n \sim 10^{10}$ cm^{-3} à 300°K) ou même souvent un caractère semi-isolant : il semble logique de supposer que de nouveaux centres accepteurs sont formés, ou activés. La raie 1,5915 eV traduirait ainsi l'annihilation radiative d'excitons piégés sur ces centres. Nous avons tenté d'obtenir des informations sur l'origine de ces centres. Les attribuer à une impureté étrangère semble cohérent :

- avec les expériences de SMITH [89], signalées en § III.1. : il estime que le type p des échantillons de CdTe résulte essentiellement de la présence d'impuretés étrangères
- avec l'intensification de la raie 1,5915 eV, signalée en II.5., de la tête à la queue des lingots de fusion de zone verticale, simultanément donc avec la croissance de la concentration des impuretés.

Les solutions de décapage utilisées avant recuit (solution sulfurique de bichromate de potassium ou alcool bromé), et le nettoyage et dégazage poussés des ampoules de recuit n'influent guère sur le résultat des recuits. Il semble ainsi difficile d'invoquer une pollution provenant de l'extérieur. Au demeurant, la brièveté des recuits rend improbable une telle hypothèse. Il s'agirait par conséquent d'un centre qui, présent dans le matériau avant recuit, serait créé ou activé par celui-ci. Cette "création" de centres accepteurs est accompagnée d'une diminution de la concentration des donneurs, puisque, simultanément à l'amplification de la raie 1,5915 eV décroît la raie 1,5945 eV (encore que des mécanismes plus complexes puissent être invoqués). Si l'on considère que les principales impuretés acceptrices repérées dans nos matériaux sont les alcalins et le cuivre, on pourrait par conséquent envisager le changement de site d'une impureté amphotère (les alcalins, atomes de petite taille, pourraient par exemple passer de position interstitielle en site cadmium), ou la formation d'une association Cu_{Cd}^{D}.

Notons que, pas plus qu'avec la raie 1,540 eV, ainsi que nous l'avons signalé au § III.2.a., nous n'avons pu trouver de relation entre les raies 1,5915 eV et la raie 1,550 et 1,557 eV.

Un cas extrême peut d'ailleurs se présenter où la raie 1,591 eV est observée en l'absence d'émission à 1,540 eV, 1,550 eV ou 1,557 eV.

Nous avons mené une série d'expériences pour tenter de mettre en évidence le centre responsable de l'émission 1,550 eV:

- nous avons étudié l'évolution, avec le temps de recuit, des émissions de photoluminescence résultant de recuits à 900°C sous forte P_{Cd}, sur des échantillons dopés à 10^{17} atomes d'In par cm^3, pour lesquels cette évolution est plus progressive que pour les échantillons purs. Un recuit d'une heure dans ces conditions ne modifie pas le spectre initial. Par contre à trois ou quatre recuits successifs de temps t_1, t_2, t_3 et t_4, effectués dans les mêmes conditions, tels que la somme de ces temps égale 1 heure, et avec, entre chaque recuit, trempe, changement d'ampoule et décapage de l'échantillon, correspond une amplification progressive de la raie 1,550 eV (quelle que soit d'ailleurs, la pression de vapeur régnant au-dessus des échantillons). Cette même raie est la raie prédominante des échantillons de type p, obtenus par recuit sous faible pression de cadmium.

- le spectre de luminescence d'un échantillon pur recuit à 900°C, pendant 10', sous forte pression de cadmium, dans une ampoule dégazée et graphitée, s'il se traduit toujours par une émission intense à 1,5915 eV, ne présente plus d'émission (ou excessivement faible) dans la région 1,550 eV.

Ces expériences semblent indiquer l'influence des mises à l'air des échantillons et plus généralement de l'oxydation. Celle-ci entraîne vraisemblablement, comme il a été signalé au § I.1.a., la création des lacunes de cadmium, acceptrices, auxquelles nous pouvons relier la raie 1,550 eV.

Au sujet des transitions radiatives correspondant au doublet "1,550 - 1,557 eV", nous émettons l'hypothèse suivante : quand la température s'élève de 4 à 20°K, la raie 1,557 eV s'amplifie et, sur les échantillons recuits à P_{Cd} = 3,5 bars, apparaît une nouvelle raie à 1,562 eV (Fig. 41 et 42). Compte

tenu d'une énergie d'ionisation des donneurs voisine de 0,012 eV, on pourrait attribuer les deux raies 1,562 eV et 1,550 eV à des transitions d'énergie décroissante entre respectivement, la bande de conduction, le niveau du centre donneur et un centre accepteur dont le niveau serait ainsi proche de 0,044 eV. La raie 1,557 eV est proche de l'énergie correspondant à une transition entre ce centre accepteur et le niveau excité n = 2 du centre donneur. On peut aussi supposer qu'elle implique un centre accepteur différent.

Ainsi, le niveau accepteur responsable du doublet initial 1,530 - 1,540 eV, et donnant un niveau à 0,066 eV, se transformerait, sous l'influence du recuit, en un nouveau centre introduisant un niveau à $E_A \sim 0,044$ eV.

Les évolutions en fonction de la température et de l'intensité de l'excitation (Fig. 44), paraissent cohérentes avec cette interprétation. Notons enfin qu'à 20°K la transition excitonique extrinsèque prédominante est la raie 1,5945 eV : cette situation reflète l'affaiblissement très important de la raie 1,5915 eV qui a été discuté précédemment.

Il est intéressant de remarquer que des échantillons de type p étudiés en [93] présentent deux raies à 1,540 et 1,557eV. Cette situation refléterait l'existence simultanée des deux centres accepteurs à 0,066 eV et 0,044 eV. Des mesures de photocapacitance récentes, effectuées au laboratoire, ont d'ailleurs permis de mettre en évidence deux niveaux à des énergies voisines de 0,06 et 0,04 eV.

III.3.c. Recuits brefs sur le matériau de type II, sur des échantillons cristallisés en Bridgman, et en THM.

III.3.c.1. Introduction.

Les recuits sur ce type de matériau, permettent de mettre en évidence un centre, double accepteur, découvert originellement par LORENZ et al [101] [102], qui a reçu une attention particulière. L'intérêt principal réside en ce que ce centre, aux propriétés acceptrices, devient apparent dans le matériau de type n, où il est révelé par un gelage des électrons sur un niveau loca-

lisé à E_c - 0,06 eV. De plus, ce niveau apparaît comme le niveau doublement ionisé d'un centre double accepteur dont le premier niveau n'a pas encore été déterminé. Ces centres double accepteurs ont été couramment créés par un recuit bref, à des températures élevées, sous haute pression de vapeur de cadmium, mais aussi par bombardement électronique [104] et neutronique [105].

Il est généralement supposé que ces centres double accepteurs impliquent des lacunes de tellure, principalement à cause des conditions de recuit conduisant à leur observation [106] [107]. Cependant ceci est difficile à concilier avec les mesures électriques effectuées à haute température pendant les recuits mêmes [85] [89] [90], qui montrent clairement que les défauts natifs primaires produits dans le matériau riche en cadmium sont des donneurs doubles.

Notre but a été de réexaminer le problème, en essayant de corréler entre elles différentes observations expérimentales : conductivité électrique, photoluminescence, photocapacitance dans des barrières de Schottky, effectuées sur des cristaux de fusion de zone verticale de type II et sur des cristaux cristallisés en Bridgman et en THM.

III 3.c.2. Mesures électriques.

Sur la figure 45 sont représentés les résultats de mesures de Hall effectuées sur deux cristaux différents, après recuit bref à 900°C. L'échantillon le plus dopé 72.9, provient d'un lingot cristallisé par la méthode de Bridgman, sous une pression de vapeur contrôlée de 2 bars, tandis que 14 A19 est un échantillon de haute pureté de type II. Dans ces deux cristaux, après recuit, les mesures d'effet Hall révèlent une forte décroissance de la concentration de porteurs dans la gamme de température 160 - 100°K, correspondant à une énergie d'activation d'environ 0,06 eV. Au-dessous de 100°K, l'équilibre électronique, entre la bande de conduction et le niveau localisé impliqué, ne peut plus être atteint, et la courbe s'incurve. Ce comportement, maintenant classique, est expliqué par le gelage progressif des électrons sur un niveau localisé à 0,06 eV, et appartenant à un accepteur plusieurs fois chargé A_1. La capture d'un électron sur un niveau

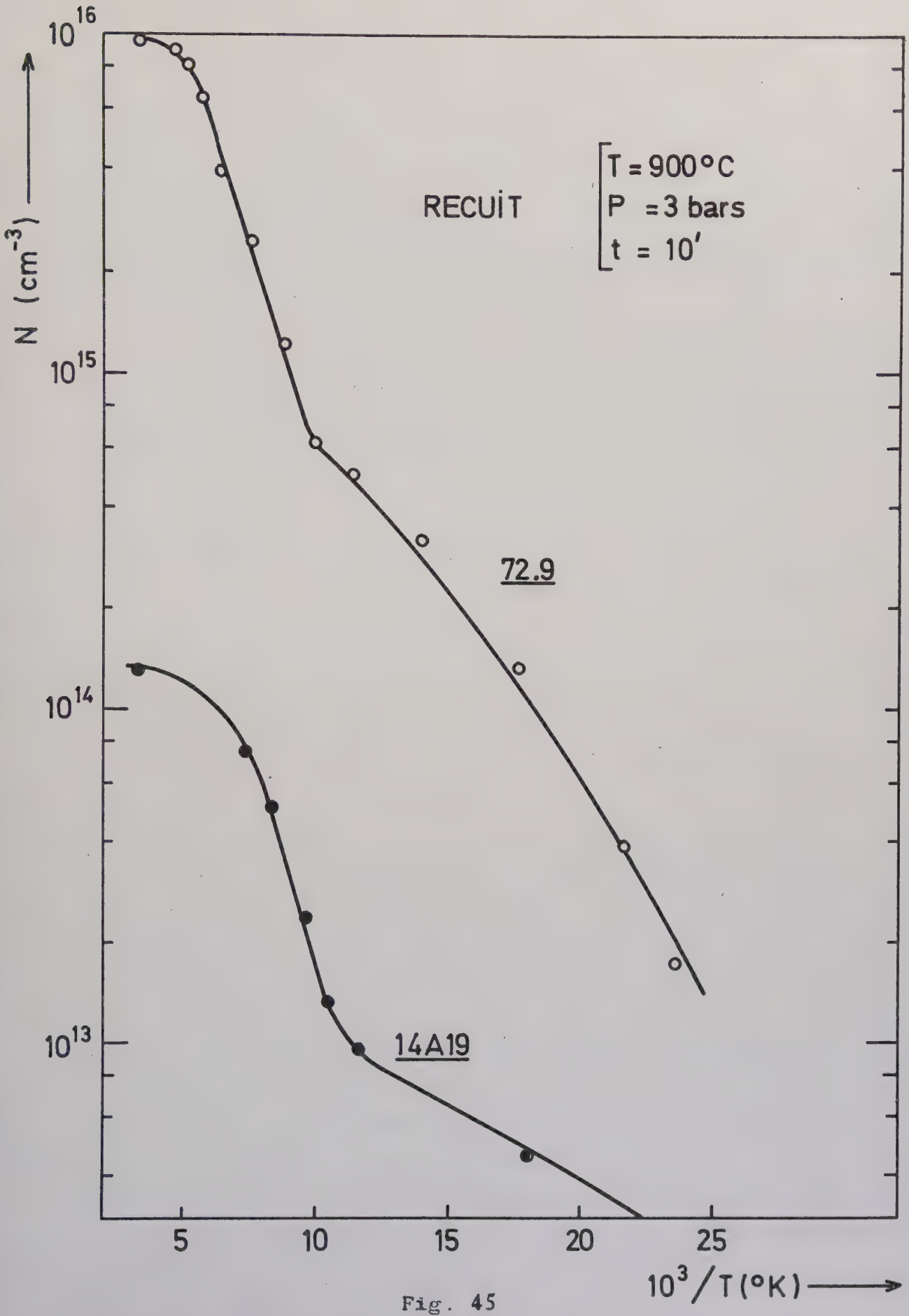

10^{16}
10^{15}
10^{14}
10^{13}
N (cm^{-3})
RECUIT
T = 900°C
P = 3 bars
t = 10'
72.9
14A19
5
10
15
20
25
10^3 / T (°K)

Fig. 45

chargé négativement nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel coulombienne, qui conduit à un état hors d'équilibre quand la probabilité de franchissement de cette barrière devient trop faible aux basses températures. Des études de mobilité dans le domaine extrinsèque suggèrent que le centre impliqué est un double accepteur [101] dont le second niveau d'ionisation seul est observé par ces mesures électriques.

Différentes situations peuvent être observées suivant les concentrations relatives de donneurs et d'accepteurs [99]. L'équation d'électroneutralité [104], décrivant la situation électronique d'échantillons comportant ce défaut, peut être mise sous la forme :

$$n + N_A + N_{A_1}\left[1 + \frac{1}{1 + g_{A_1}\exp\frac{E_{A_1} - E_F}{kT}}\right] = \frac{N_D}{1 + 2\exp\frac{E_F - E_D}{kT}}$$

où N_{A_1} est la concentration des accepteurs doubles (d'énergie d'ionisation E_{A_1}), N_A celle des accepteurs résiduels, N_D celle des donneurs superficiels, g_{A_1} le facteur de dégénérescence ; E_F correspond au niveau de Fermi.

Les échantillons A et A' (Fig. 46) sont typiques du cas pour lequel $N_D > N_A + 2N_{A_1}$. Si n_D est, au zéro absolu, le nombre d'électrons se trouvant sur les niveaux donneurs, l'échantillon A (échantillon pur non recuit, de fusion de zone verticale) représente le cas pour lequel $n_D < N_{A_1}$ et A' (échantillon non recuit, de Bridgman) le cas $n_D > N_{A_1}$. On constate, pour l'échantillon A, deux régimes de saturation sur la courbe log n (1/T) ; l'un correspond à l'ionisation totale des donneurs où $n = N_D - 2N_{A_1} - N_A$, l'autre au dépeuplement électronique du double accepteur, où $n = N_D - N_{A_1} - N_A$: d'où $N_{A_1} \sim 1{,}5.10^{15}$ cm^{-3}. Au premier régime de saturation $E_{A_1} \simeq E_F$ et l'on trouve directement $E_{A_1} \simeq 0{,}06$ eV, à partir de la formule $n = N_c \exp -(E_{A_1}/kT)$.

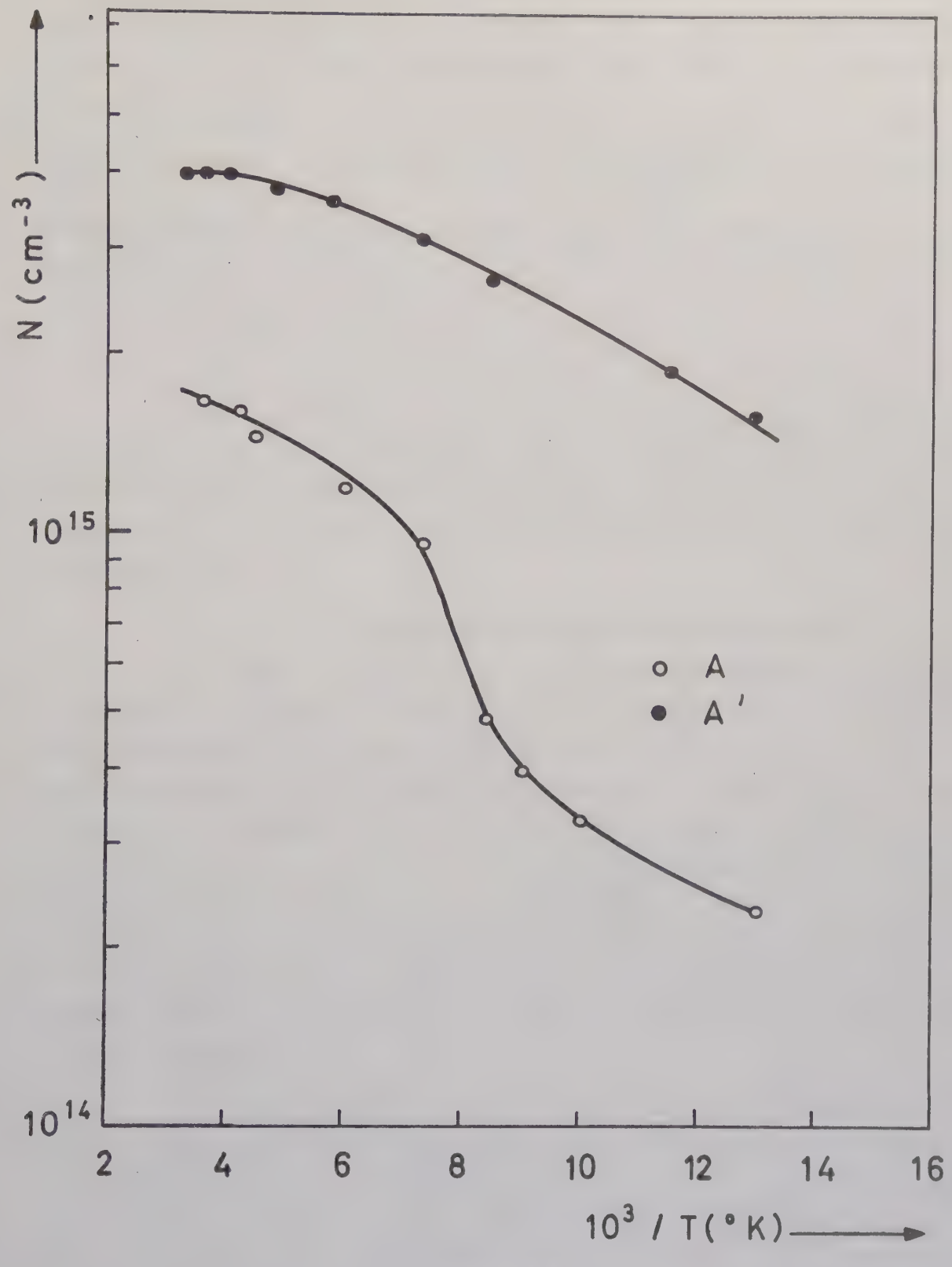


Fig. 46

Dans certains cas, les recuits conduisent sur le graphique Log n (1/T) (Fig. 47) à une pente de 0,03 eV. Nous expliquons cette situation en considérant que, dans ce cas particulier, $N_D \simeq N_A + 2N_{A_1}$. La solution générale donne alors n en fonction de $\exp(-E_{A_1}/2kT)$ et la pente d $(\log n/T^{3/4})/d(1/T)$ conduit à $E_{A_1}/2 \simeq 0{,}03$ eV. Les échantillons que nous avons particulièrement étudiés, dont 72.9 et 14 A19 (Fig. 45) sont typiques du cas pour lequel :

$$N_{A_1} + N_A < N_D < N_A + 2N_{A_1}$$

Cette condition signifie que les donneurs superficiels compensent tous les accepteurs jusqu'à laisser partiellement vide le second niveau d'ionisation des centres A_1. A température ambiante, des électrons sont émis de ces niveaux vers la bande de conduction.

III.3.c.3. Expériences de photoluminescence.

La figure 48 montre une corrélation entre les résultats de photoluminescence et les paramètres des recuits. Ces résultats sont typiques de cristaux cristallisés en Bridgman. Pour les températures de recuit inférieures à 800°C, l'émission en bord de bande est identique à celle enregistrée sans recuit : on observe une raie à 1,535 eV, associée avec d'intenses répliques phononiques. Cette émission est probablement due à une transition de "paire" entre un donneur et un accepteur. Quand la température de recuit augmente et, simultanément, la pression de vapeur de cadmium, une nouvelle raie, à 1,545 eV, émerge, devenant de plus en plus intense.

Un comportement similaire est rencontré dans les cristaux de fusion de zone verticale de type II (Fig. 49). Le spectre de photoluminescence, enregistré avant recuit, montre plusieurs raies caractéristiques et, en particulier, le doublet 1,532 - 1,541 eV. Ce doublet avait été d'abord attribué, par HALSTED et al [108] aux centres double accepteurs A_1. Des interprétations plus récentes, en particulier de notre part, ont mis l'accent sur l'analogie de cette émission avec l'émission verte de CdS [66], [93], [94], [109] : une transition de paire, à basse énergie, associée avec une transition électron libre - accepteur à haute énergie.

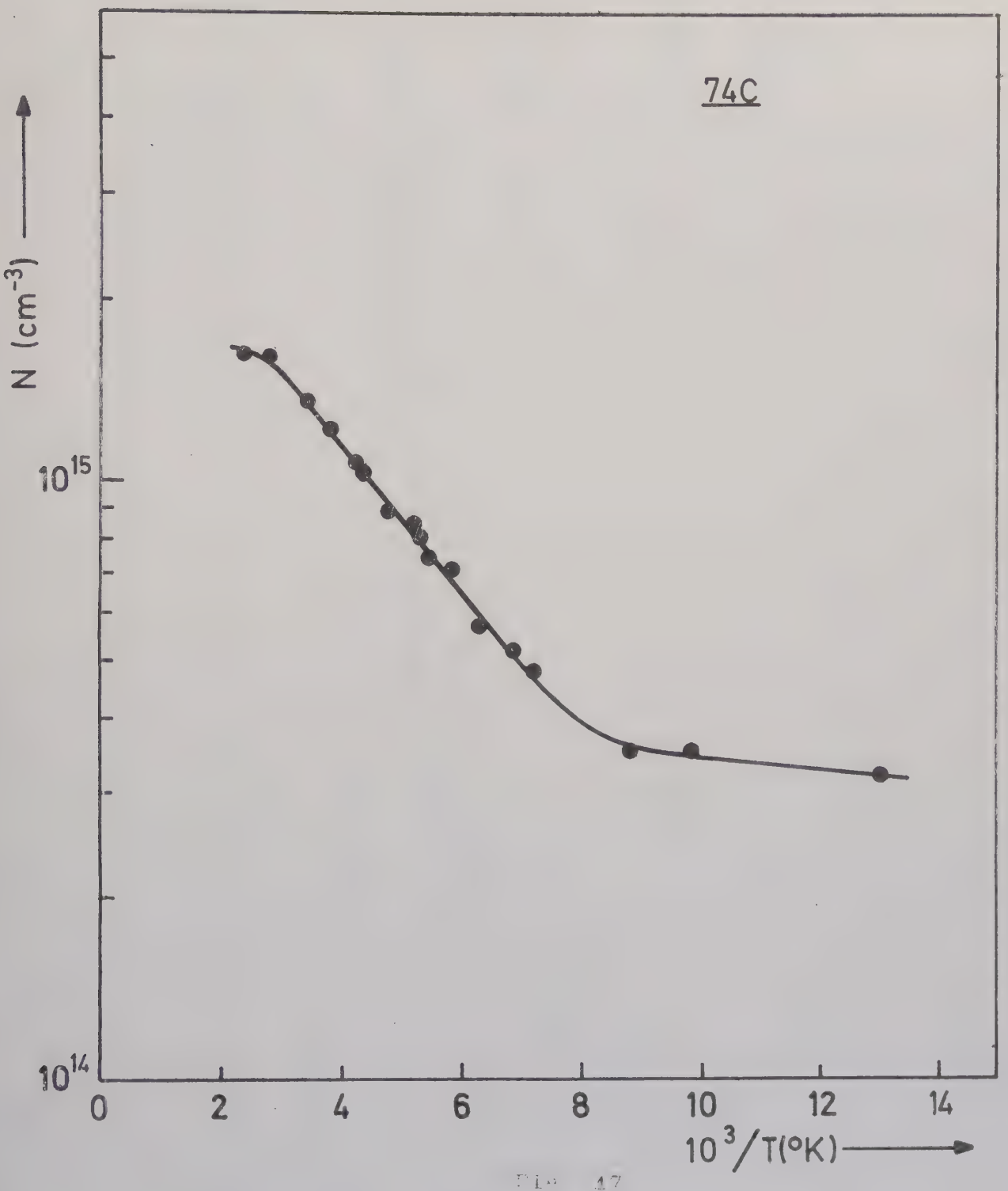


FIG. 47

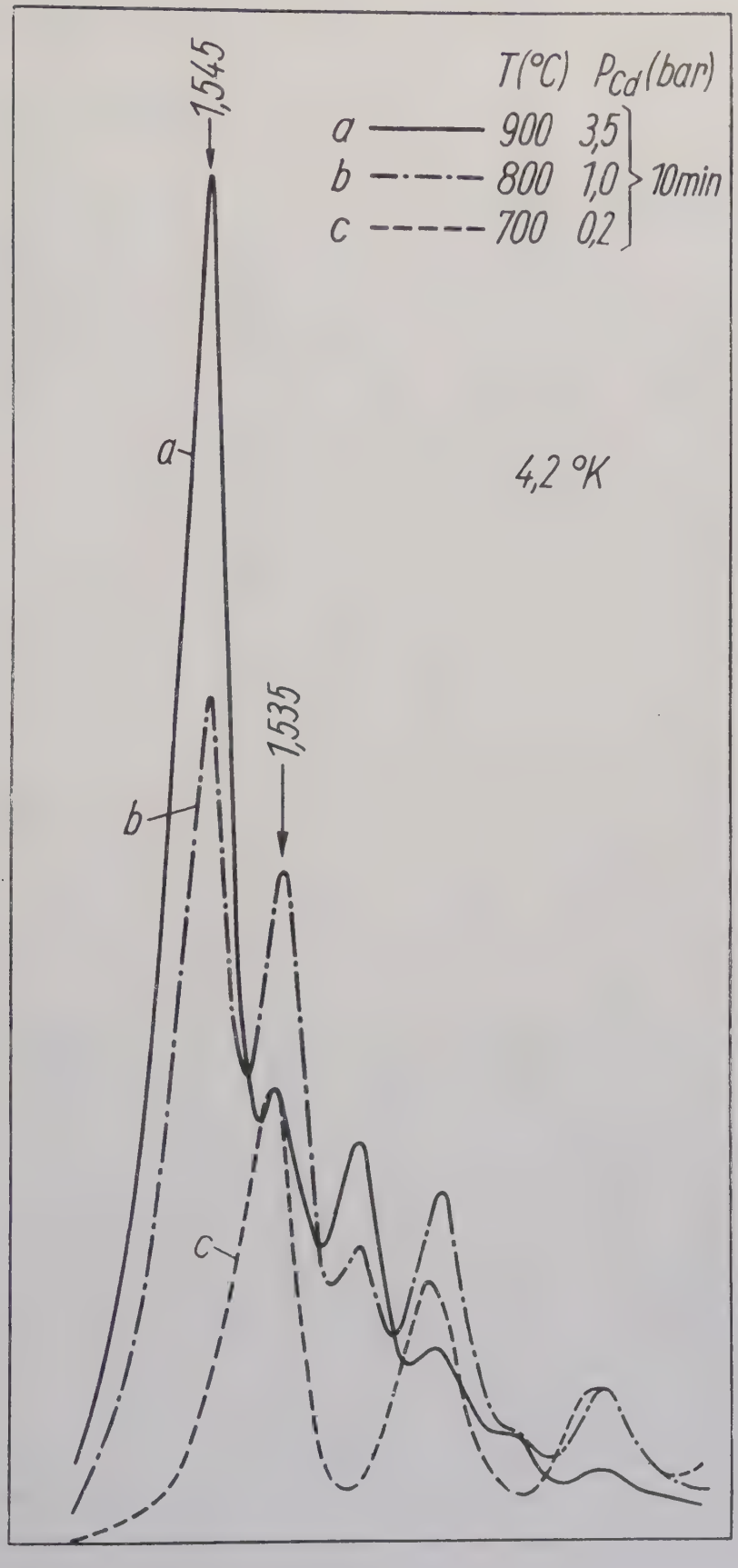


Fig . 48

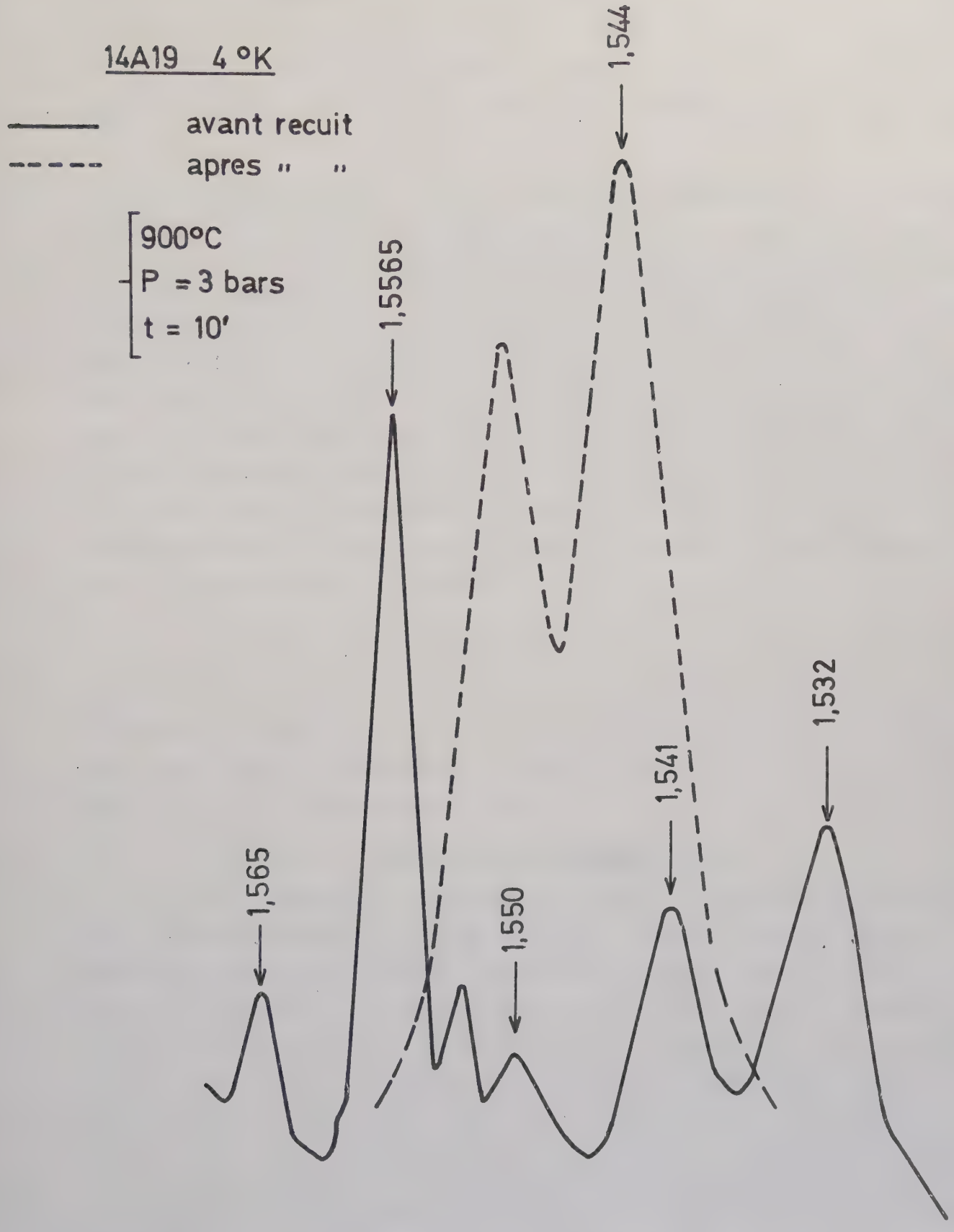

14A19 4 °K
avant recuit
apres " "
900°C
P = 3 bars
t = 10'
1,544
1,5565
1,565
1,550
1,541
1,532

Fig. 49

Le spectre est modifié après un recuit engendrant les centres A_1. Seules deux raies sont visibles en bord de bande : une raie à 1,550 eV déjà présente dans l'état initial, et une nouvelle raie à 1,544 eV, la même qui apparaît dans les échantillons de Bridgman.

Nous pensons que ces résultats établissent une corrélation entre la présence des centres A_1 et la transition radiative à 1,544 eV. La nature de cette transition n'est pas évidente : une transition électron lié - trou libre donnerait grossièrement l'énergie correcte (1,606 - 0,060 = 1,546 eV), mais il y a la difficulté que les électrons de faible énergie cinétique ne peuvent en principe être capturés sur les niveaux impliqués. Nous avons mené des expériences afin de détecter une influence possible de l'énergie photonique excitatrice [109], mais sans succès. On en est amené au mécanisme suggéré, en [108] : la capture directe d'excitons sur les centres A_1 une fois ionisés, suivie par une annihilation radiative.

Dans l'interprétation des transitions radiatives impliquant des porteurs liés reste une ambiguité possible relative à la position des niveaux vis-à-vis des bords de bande : les niveaux donneurs et accepteurs ne peuvent pas toujours être distingués. Nous nous sommes débarrassés de cette difficulté en développant la technique de photocapacitance.

III.3.c.4. Etude de photocapacitance.

La figure 50 reproduit le spectre de photocapacitance d'un échantillon pur, de type II, qui a subi un recuit court. Quelques modifications importantes ont eu lieu vis-à-vis du spectre d'un échantillon pur sans recuit (Fig. 36). Le spectre révèle, premièrement, l'existence d'une transition photoexcitée indépendante de la température à 1,54 eV. En indiquant que le niveau impliqué est fixe vis-à-vis de la bande de valence, ce comportement confirme le caractère accepteur du centre engendré par le recuit, aussi bien que sa position énergétique sous la bande de conduction. Deuxièmement, un nouveau niveau proche de la bande de valence est apparu. Ces mesures donnent une énergie de respectivement E_v + 0,030 eV à 77°K et 0,020 eV à 20°K. L'hypothèse la plus simple est d'associer aussi ce niveau aux centres A_1 engendrés par recuit. On peut ainsi avancer avec une bonne probabilité que ce niveau est le premier niveau d'ionisation des centres A_1.

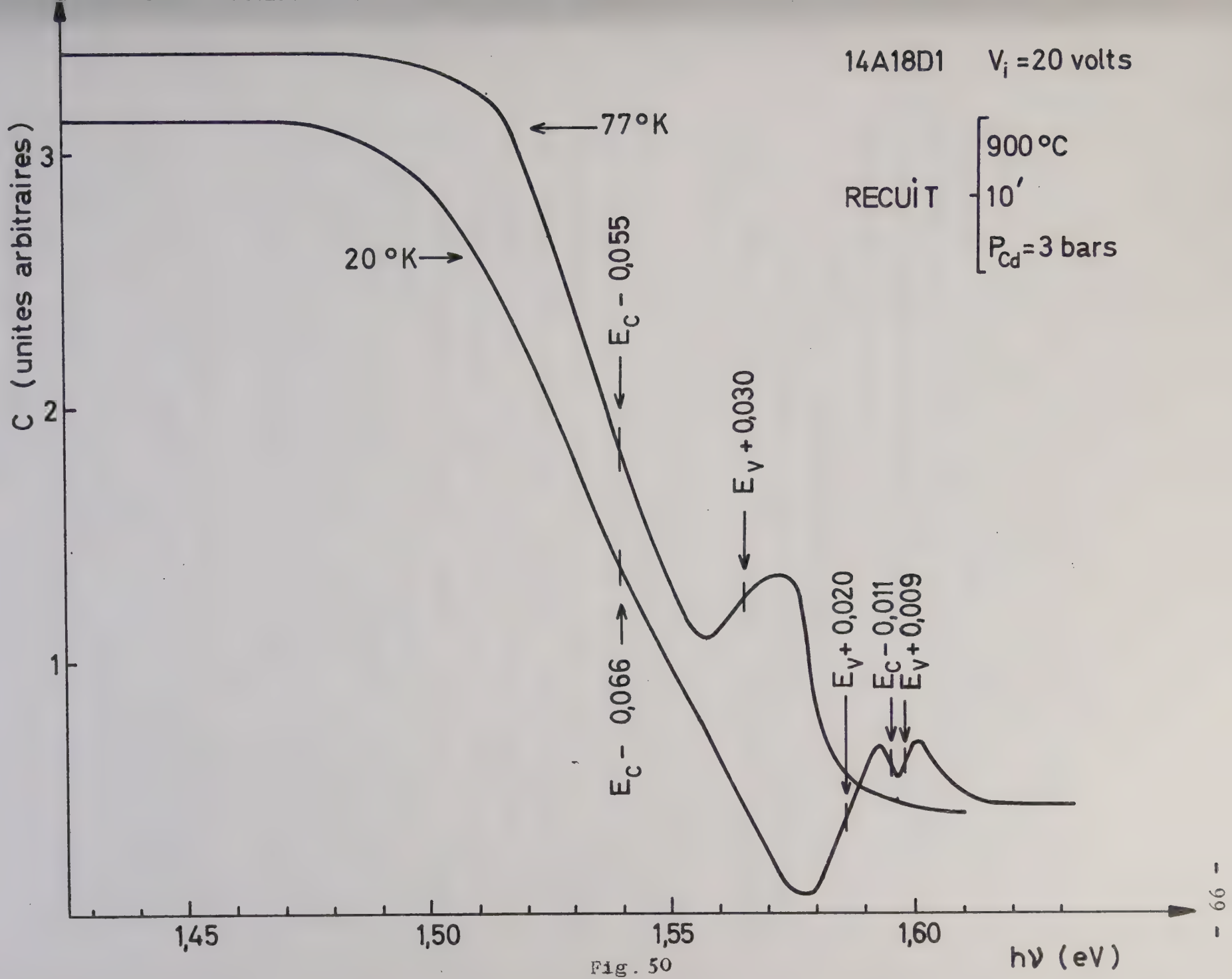

14A18D1 V_i = 20 volts
RECUIT
900 °C
10'
P_{Cd} = 3 bars
77 °K
20 °K
C (unites arbitraires)
3
2
1
E_C - 0,055
E_V + 0,030
E_C - 0,066
E_V + 0,020
E_C - 0,011
E_V + 0,009
1,45
1,50
1,55
1,60
hν (eV)

Fig. 50

Les expériences ci-dessus ont montré comment le centre A_1 se manifestait dans diverses mesures optiques et électriques. Cependant, aucune information n'a été obtenue sur la structure microscopique du centre. Dans la suite, nous avons appliqué les mêmes méthodes à des cristaux de différentes sortes, et des résultats supplémentaires sont obtenus, qui jettent quelque lumière sur ce problème.

III.3.c.5. Origine des centres A_1.

Nous discuterons d'abord des spectres de photoluminescence établis sur des échantillons dopés à l'indium sous diverses conditions (Fig. 51).

Le spectre de gauche est l'émission en bord de bande de cristaux dopés In après croissance en Bridgman. Nous rappelons que la raie 1,535 eV est probablement une transition de paire inter-impuretés. Après recuit bref dans les conditions indiquées (c), nous obtenons un spectre de la sorte déjà discutée, avec une intense raie à 1,544 eV, qui a été associée aux centres A_1. Le résultat surprenant est que la même raie émerge après recuit sous faible pression de vapeur de cadmium (spectre b). En prenant un cristal dans cet état et en lui appliquant le recuit de type c, à haute température, nous observons simplement une croissance de l'intensité de la raie 1,544 eV (spectre c). Ceci est une première indication de ce que la composition de la phase gazeuse externe n'est pas la clé essentielle pour comprendre l'origine des centres A_1.

Des informations complémentaires ont été obtenues sur des cristaux tirés en solution, en T.H.M. (Travelling Heater Method) [110], [111], (ces cristaux ont été préparés par A. CORNET, au CNRS de Strasbourg et B. SCHAUB au CEN de Grenoble). La figure 52 montre, sur le même diagramme, un spectre de photoluminescence et une courbe de photocapacitance. Avant tout recuit l'émission en bord de bande est dominée par la raie 1,544 eV que nous avons associée aux centres A_1. L'échantillon est de type p ou très résistant. Le spectre n'est pas modifié après

CT5 _ 4°K

a_ dope In
$2{,}4.10^{16} cm^{-3}$

b_ recuit
700°C 5 h
$P_{Cd} = 5.10^{-4}$ bar

c _ recuit
900°C - 10'
$P_{Cd} = 3$ bars

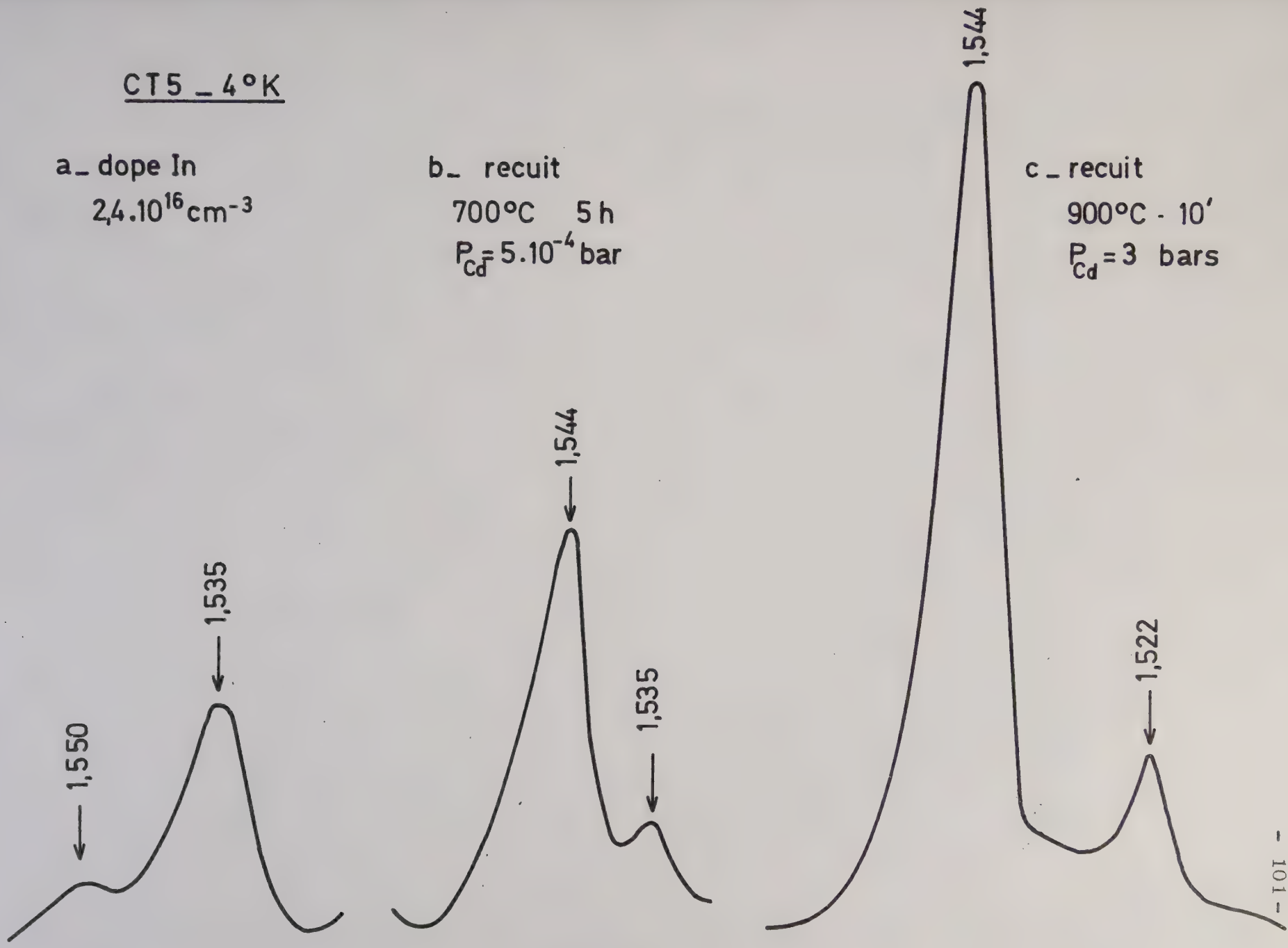


Fig. 51

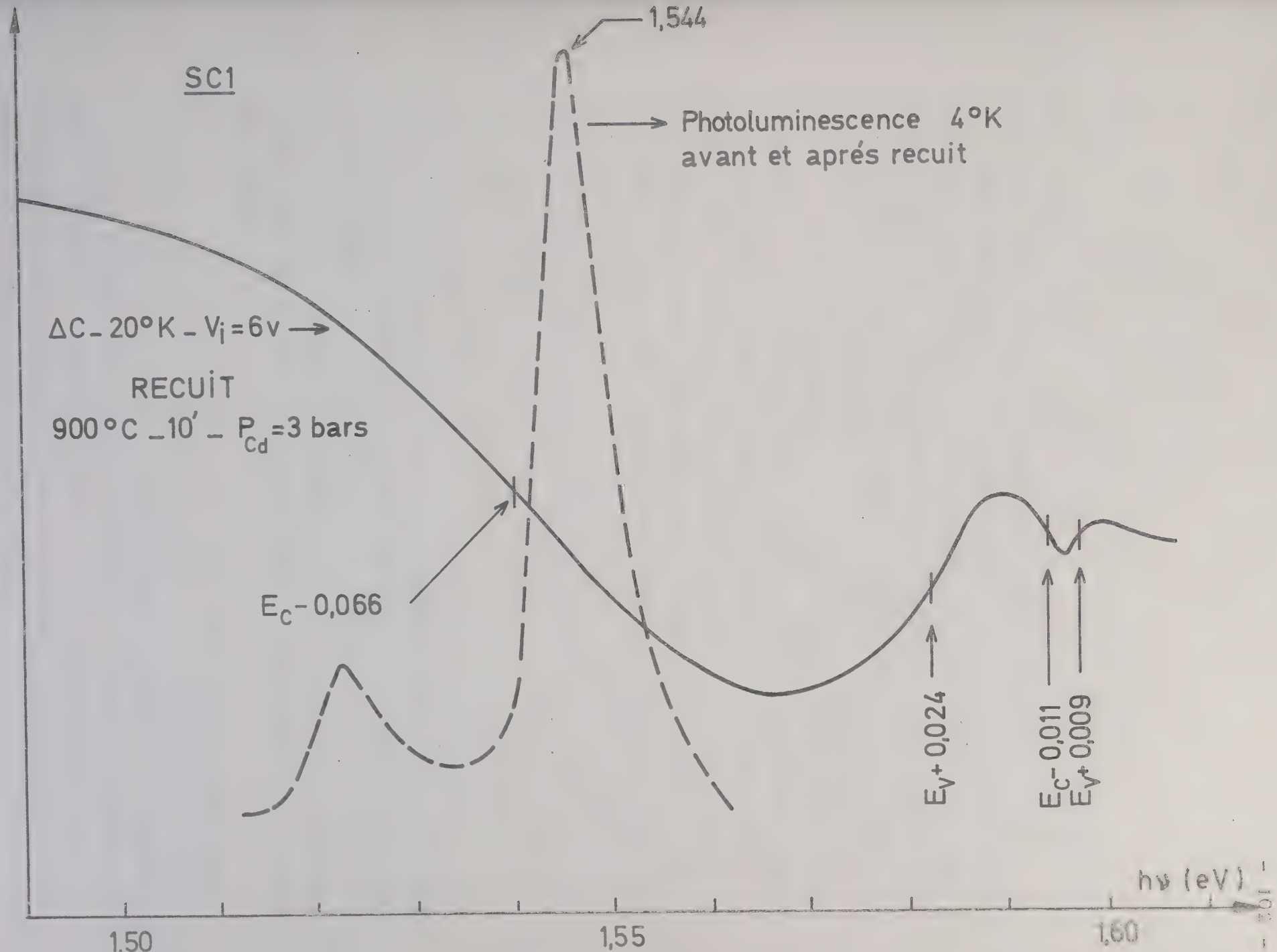

SC1
1,544
Photoluminescence 4°K
avant et aprés recuit
ΔC - 20°K - Vj = 6v
RECUIT
900°C - 10' - PCd = 3 bars
EC - 0,066
EV + 0,024
EC - 0,011
EV + 0,009
hν (eV)
1,50
1,55
1,60

Fig. 52

recuit court sous forte pression de cadmium, mais l'échantillon est devenu de type n faiblement résistant. Une barrière de Schottky a été faite par dépôt d'or sur ce cristal. Le spectre de photocapacitance a été enregistré, et la figure obtenue est la même que dans les cas des échantillons de type II recuit dans les mêmes conditions : une photoexcitation, à 1,54 eV, révélant un niveau près du bord de la bande de conduction, à E_c - 0,066 eV; de plus le nouveau niveau accepteur à E_v + 0,024 eV apparaît.

Nous interprétons ces résultats comme suit. Le point central est que le spectre de luminescence ne change pas après le recuit bref. Comme ce genre de spectre a, plus haut, été associé aux centres A_1, nous sommes conduits à la conclusion que ces centres sont introduits pendant la croissance. Il est maintenant établi, par exemple par des irradiations de particules, que les centres A_1 impliquent des défauts natifs [104], [105]. Ainsi, du fait des conditions de croissance, le défaut natif en jeu est plutôt associé avec un excès de tellure. C'est donc un centre anion, au sens où nous l'avons précédemment défini, c'est-à-dire des lacunes de cadmium ou des interstitiels de tellure. Le rôle du recuit bref, sur ces cristaux tirés en solution, est simplement de créer des donneurs natifs, Cette création a été en fait démontrée par des résultats de mesures électriques à haute température [85], [89], [90]. Les échantillons deviennent type n, ce qui permet de révéler, par des mesures de photocapacitance sur des diodes, le second niveau d'ionisation bien connu des centres A_1.

Les centres A_1 ne sont pas révélés avant recuit sur d'autres cristaux que ceux tirés en solution. Mais nous avons vu que la composition de la phase gazeuse, pendant le traitement, n'est pas déterminante. Nous suggérons alors que la température est le paramètre essentiel. L'effet de la température serait de mettre sous forme active les centres A_1, qui devraient être présents en amas ou en microprécipités.

Les résultats des mesures électriques, donnés au début, peuvent être interprétés de façon identique. Le recuit bref à haute température active les centres A_1 et produit simultanément des donneurs natifs : cela rend possible la compensation partielle des accepteurs doubles et l'observation du deuxième niveau d'ionisation dans un échantillon de type n. Des processus d'activation similaires de centres accepteurs ont été observés dans HgTe et dans les alliages Cd-Hg-Te riches en mercure [112].

Nous avons donc obtenu des informations sur les points suivants :

- les centres A_1 sont responsables d'une raie à 1,544 eV dans le spectre de luminescence,

- quand les centres A_1 sont créés, un nouveau niveau à E_v + 0,020 eV apparaît, qui pourrait être le premier niveau d'ionisation,

- l'existence des centres A_1 est liée à un excès de tellure dans les cristaux. Le défaut natif impliqué pourrait être soit la lacune de cadmium, soit le tellure interstitiel. La première hypothèse est soutenue par une étude des effets de bombardement par neutrons thermiques [105]. La section efficace de capture est quatre fois plus élevée pour les noyaux de cadmium que pour ceux de tellure, ce qui montre que les défauts d'irradiation sont surtout formés sur le sous réseau cadmium. Cependant, une étude récente d'irradiation électronique dans CdSe conclut qu'un déplacement des atomes d'anion est responsable de l'apparition des centres accepteurs doubles A_1 [113].

III.4. Conclusion.

Les recuits brefs à haute température sous forte pression de cadmium se traduisent par des résultats différents suivant les matériaux étudiés. Sur le matériau de fusion de zone verticale présentant des domaines compensés, ces recuits se traduisent par l'activation de centres accepteurs. Nous suggé-

rons que ces centres impliquent des impuretés étrangères et que la raie 1,5915 eV correspond à l'annihilation radiative d'excitons piégés sur ces centres. La raie 1,550 eV, apparaissant après ces recuits, semblent pouvoir être reliée à la lacune de cadmium.

Nous interprétons l'émission du doublet 1,550 -1,557eV apparaissant après recuit, en considérant que le centre accepteur à E_V + 0,066 eV, responsable en photoluminescence, de l'émission du doublet caractéristique 1,530 - 1, 540 eV, se transforme, sous l'influence du recuit, faisant apparaître un nouveau niveau d'énergie à E_V + 0,044 eV.

Sur les matériaux moins compensés, les recuits brefs haute température "activent" le centre double accepteur A_1 pour lequel des corrélations entre nos différentes méthodes physiques de caractérisation ont permis de recueillir plusieurs informations : ces centres, dont l'existence est reliée à un excès de tellure, donnent lieu, après photoluminescence à une émission d'énergie 1,544 eV ; leur premier niveau d'ionisation est probablement situé à E_V + 0,020 eV.

Notons qu'une meilleure connaissance de ce centre double accepteur est utile pour une meilleure compréhension des phénomènes relatifs aux cristaux purs non recuits dans lequel ce centre est déjà présent.

ANNEXE I.

ETUDE DES DOPAGES

A.I.1. Influence de diverses impuretés sur les propriétés physiques de CdTe.

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de diverses impuretés sur les propriétés physiques de CdTe [5], [114], [115], [116], [57], [117], [118], [119], [120], [121]. D'une façon générale, les éléments des colonnes III et VII de la classification périodique de Mendeliev ont un comportement donneur tandis que ceux des colonnes I et V sont accepteurs [5].

Nous avons réalisé des dopages du tellurure de cadmium lors de sa synthèse et cristallisation en Bridgman.

Nous avons ainsi vérifié le caractère donneur de In, Al et I et le caractère accepteur de Cu et As. Nous n'avons pas trouvé d'influence notable sur les propriétés électriques par dopage avec Be et Si, mais avons trouvé un caractère amphotère du lithium dans CdTe.

Le tableau suivant résume les caractéristiques électriques d'échantillons dopés par ces différentes impuretés.

Le fait le plus caractéristique, issu de l'examen de ces résultats, est que la concentration d'éléments dopants est toujours très supérieure à la concentration des porteurs de charge.

Plusieurs explications peuvent être proposées :

- la ségrégation des impuretés, lors de la cristallisation, vers la queue des lingots,

- l'association des impuretés entre elles avec, éventuellement, la formation d'amas ou "clusters" [6],

- la compensation des impuretés, par le phénomène d'autocompensation, par les défauts de réseau. L'incorporation d'impuretés se traduit par l'apparition des défauts de réseau antagonistes. Un résultat important des mesures électriques pré-

NOM	Elément dopant	concentration atomes cm^{-3}	Type	n ou p(cm^{-3}) à 300°K	ρ(Ω.cm) 300°K	μ(cm^2/V.s) 300°K
CT5	In	3.10^{17}	n	$2,4.10^{16}$	3.10^{-1}	850
CT70	In	10^{19}	n	5.10^{17}	3.10^{-2}	420
CT13	Al	5.10^{18}	n	$1,1.10^{18}$	10^{-2}	550
CT6	I	?	n	$2,4.10^{17}$	$2,5.10^{-2}$	1040
CT80	Li	$1,5.10^{21}$	n	8.10^{14}	62,5	125
CT79	Li	$1,5.10^{22}$	p	10^{14}	2060	30
CT23	Cu	5.10^{19}	p	10^{13}	9000	70
CT41	As	4.10^{18}	p		6	
CT81	Be	$2,9.10^{20}$	n	$6,25.10^{16}$	$3,15.10^{-1}$	320
CT8	Si	5.10^{18}	n	2.10^{13}	900	350

sentées dans le tableau ci-dessus est que cette autocompensation se produit pour les impuretés acceptrices, autant que pour les impuretés donatrices pour lesquelles cet effet a été particulièrement étudié [122],

- enfin, des expériences récentes sous haute pression [123] montrent que certaines impuretés (Cl, Br, Ga, In et peut être I et Al) introduisent des niveaux localisés au-dessus du minimum le plus bas de la bande de conduction (Γ) et associés à un minimum plus élevé.

Les spectres de photoluminescence des échantillons fortement dopés ($\sim 10^{18}$ atomes/cm^3) à l'indium, l'aluminium et l'arsenic présentent essentiellement une très importante émission dans la zone "1,42 eV". Cette "raie" est centrée sur 1,42 eV pour l'indium et l'aluminium, avec une largeur spectrale d'environ 85 meV, tandis qu'elle est centrée sur 1,46 eV pour l'arsenic, avec une largeur spectrale de 60 meV. La fine structure phononique habituelle est absente de ces émissions.

Il semble ainsi que non seulement des donneurs superficiels (In, Al, Cd_i ...) participent à cette émission, en accord avec VAVILOV et al [91], mais également des accepteurs, ici l'arsenic, à moins que l'incorporation d'atomes d'arsenic n'ait entraîné la création de Cd_i par autocompensation. Nous avons plus particulièrement étudié les dopages au lithium et à l'oxygène.

A.I.2. Dopage au lithium.

Le tellurure de cadmium dopé au lithium a fait l'objet d'une étude en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences de Paris, et d'un rapport interne où l'on a analysé les modes localisés du lithium dans CdTe. On a montré que le lithium, introduit en "faible" concentration (0,1%) sous forme de LiCd, moins oxydable que le lithium pur, conduisait à du CdTe de type n, tandis que les cristaux

dopés à 1 % de Li sont de type p. Nous pensons que le caractère "amphotère" du lithium dans CdTe est dû à sa localisation en site interstitiel ou substitutionnel suivant les cas (concentration introduite etc...). Dans le cas des cristaux très dopés, il y a compensation entre les niveaux accepteurs et donneurs dús au lithium substitutionnel et interstitiel, et l'échantillon a alors les propriétés d'un semiconducteur presque intrinsèque sur lequel il est possible d'étudier la transmission dans l'infrarouge, l'absorption due aux porteurs libres étant relativement faible.

Le spectre d'absorption, dû aux vibrations de réseau, montre, en plus des modes normaux optiquement actifs, un mode localisé dû au lithium.

A.I.3. Dopages à l'oxygène.

Nous avons indiqué, en I.1.a.et I.2.c. le rôle important joué par l'oxygène sur les surfaces exposées à l'air. Il était intéressant de tenter d'analyser l'influence de l'oxygène sur les propriétés du matériau massif.

Nous avons d'abord essayé d'incorporer de l'oxygène au moyen de recuits, d'une durée de 50 h, effectués à 800°C, sous pression de vapeur d'oxygène, avec $4{,}6.10^{-3} < P_{O_2} < 2{,}3$ atm. Les échantillons deviennent alors de type p et très inhomogènes, avec un gradient de résistivité allant de la surface vers le coeur. Il semble raisonnable de penser à un défaut complexe impliquant des atomes d'oxygène, et diffusant lentement. Il est intéressant de noter que les échantillons qui ne sont recuits que sous pression d'oxygène ne se dissocient pas. Un équilibre est donc possible entre les pressions de vapeur de Cd et Te au-dessus de CdTe et la pression d'oxygène. Cet équilibre passe vraisemblablement par la formation d'oxydes de cadmium et de tellure.

Nous avons aussi entrepris des recuits brefs, à 900°C

sous pression d'oxygène, d'échantillons "haute mobilité" de type I (chapitre III.3.a.), c'est-à-dire comprenant des micro-homogénéités. Ces échantillons ont été analysés en photoluminescence. Les spectres présentent invariablement, après recuit, une raie à 1,557 eV sur l'origine de laquelle il est difficile de discuter étant donné la complexité des mécanismes mis en jeu : influence du recuit bref, de l'oxygène, des inhomogénéités etc...

Nous avons alors procédé à l'incorporation d'oxygène par l'intermédiaire d'oxyde de cadmium ajouté lors de la synthèse en Bridgman, au mélange cadmium-tellure. Les résultats de l'analyse par photoluminescence sont présentés fig. 53. Le spectre d'un échantillon dopé à l'oxygène présente un groupe de raies nouvelles dans la région 1,5 - 1,45 eV, avec des maximums à 1,506 - 1,495 - 1,486 et 1,475 eV. Sur la même figure est représenté, en traits interrompus, le spectre d'un échantillon provenant d'un lingot cristallisé dans les mêmes conditions, mais sans oxyde de cadmium. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer l'attribution de ces raies à l'oxygène.

Notons cependant que, dans un travail très récent, NOBLANC et DURAFFOURG [124] interprètent la structure fine de la "raie 1,42 eV" en termes d'annihilation d'excitons liés à des paires d'impuretés ou à des atomes isolés isoélectroniques, probablement l'oxygène. Dans leur interprétation, deux raies caractéristiques, notées λ et μ, sont observées à des énergies de 1,493 et 1,473 eV très proches des énergies 1,495 et 1,475 eV de deux des raies trouvées sur nos échantillons (ces légères différences dans les positions énergétiques sont très vraisemblablement le résultat de petites différences d'étalonnage des spectromètres).

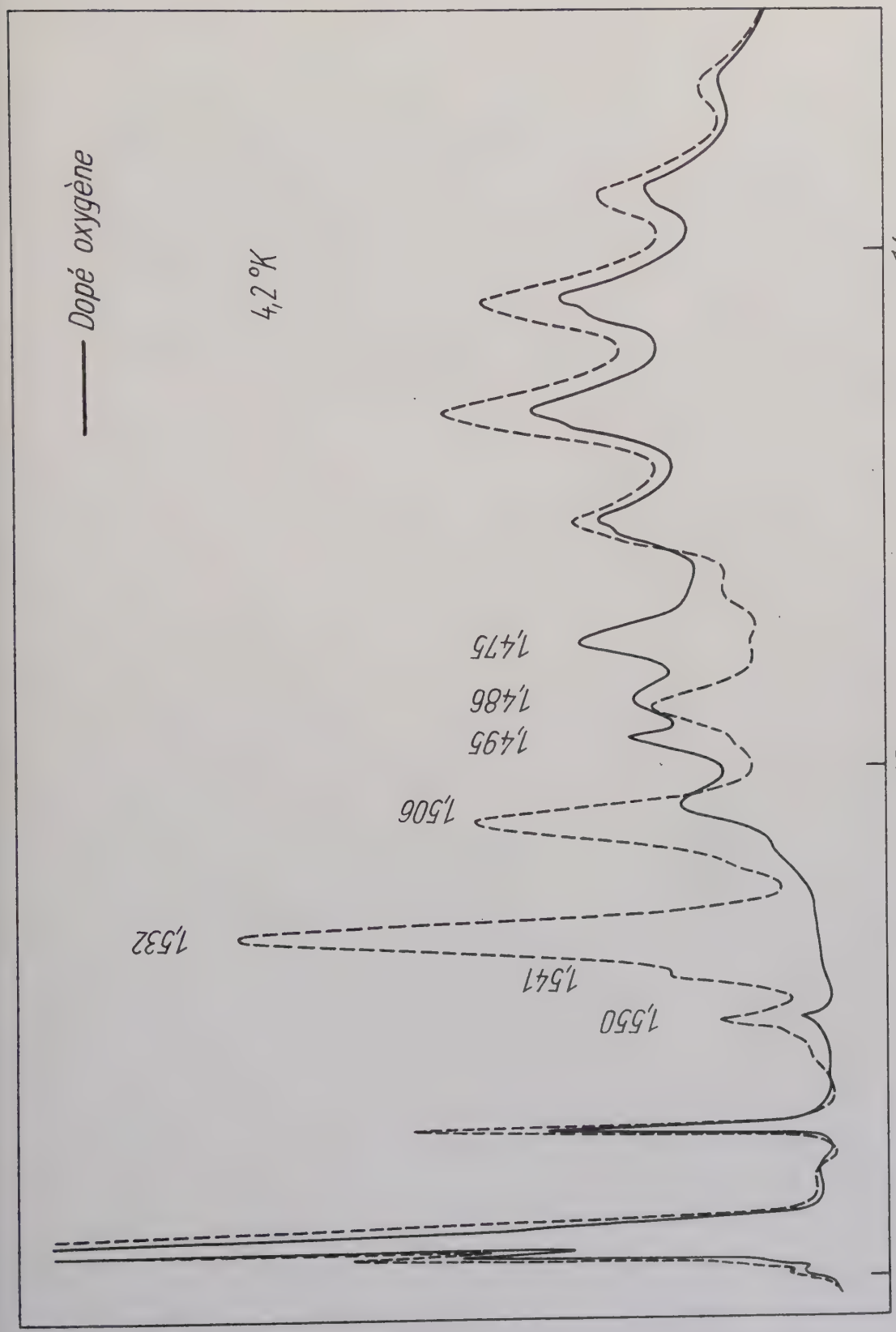

Dopé oxygène
4,2 °K
1,532
1,541
1,550
1,506
1,495
1,486
1,475
1,6
1,5
1,4
hν (eV)

Fig. 53

La conclusion la plus notable de ces études, très partielles, de dopage, est la très grande difficulté d'incorporer dans le tellurure de cadmium, comme d'ailleurs dans de nombreux autres composés II-VI, des impuretés qui apparaissent électriquement actives, en particulier à cause des phénomènes d'autocompensation. Ceci entraîne de grandes difficultés dans la réalisation de jonctions par dopage. Des procédés de dopage hors d'équilibre, comme par exemple l'implantation ionique, réalisée dans ZnTe [125], semblent pouvoir résoudre ce problème.

ANNEXE II

QUELQUES CARACTERISTIQUES D'ECHANTILLONS DE TYPE P.

Nous avons anlysé les caractéristiques électriques d'échantillons de type p obtenus après des recuits longs.

A.II.1. Les recuits longs sur le matériau cristallisé en Bridgman.

Nous avons, sur un matériau cristallisé sous une pression de cadmium de 2,3 atm, déterminé les variations de la concentration électronique dans le solide recuit à 800°C en fonction de la tension de vapeur de cadmium avec lequel on le met en équilibre.

Nous avons préalablement étudié la cinétique des échanges entre le tellurure de cadmium solide et la vapeur de cadmium. On détermine le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre entre les phases par des mesures de concentration électronique. Lorsque la constante de Hall est stable, en fonction du temps, nous estimons que l'équilibre est atteint. Les résultats de ces mesures sont portés sur la Fig. 54. On voit qu'un temps de 50 à 70 H paraît nécessaire pour atteindre l'équilibre, pour un échantillon de dimension 8 x 2 x 2 mm, ce qui correspond à un coefficient de diffusion du cadmium de l'ordre de 10^{-7} cm^2/s à 800°C.

Nous avons porté Fig. 55, la concentration de porteurs de charge, électrons ou trous, en fonction de la pression de cadmium. Les défauts dominants sont des accepteurs sur la courbe de gauche et des donneurs sur celle de droite. Le type de CdTe passe ainsi de n à p lorsque la pression de cadmium décroît, n étant égal à p pour une valeur de la pression de cadmium d'environ 0,35 atm. De Nobel [6] avait trouvé cette pression égale à 0,1 atm. L'écart peut s'expliquer par la différence entre la nature et la concentration des impuretés électriquement actives présentes dans les matériaux, mais aussi par le fait que nos

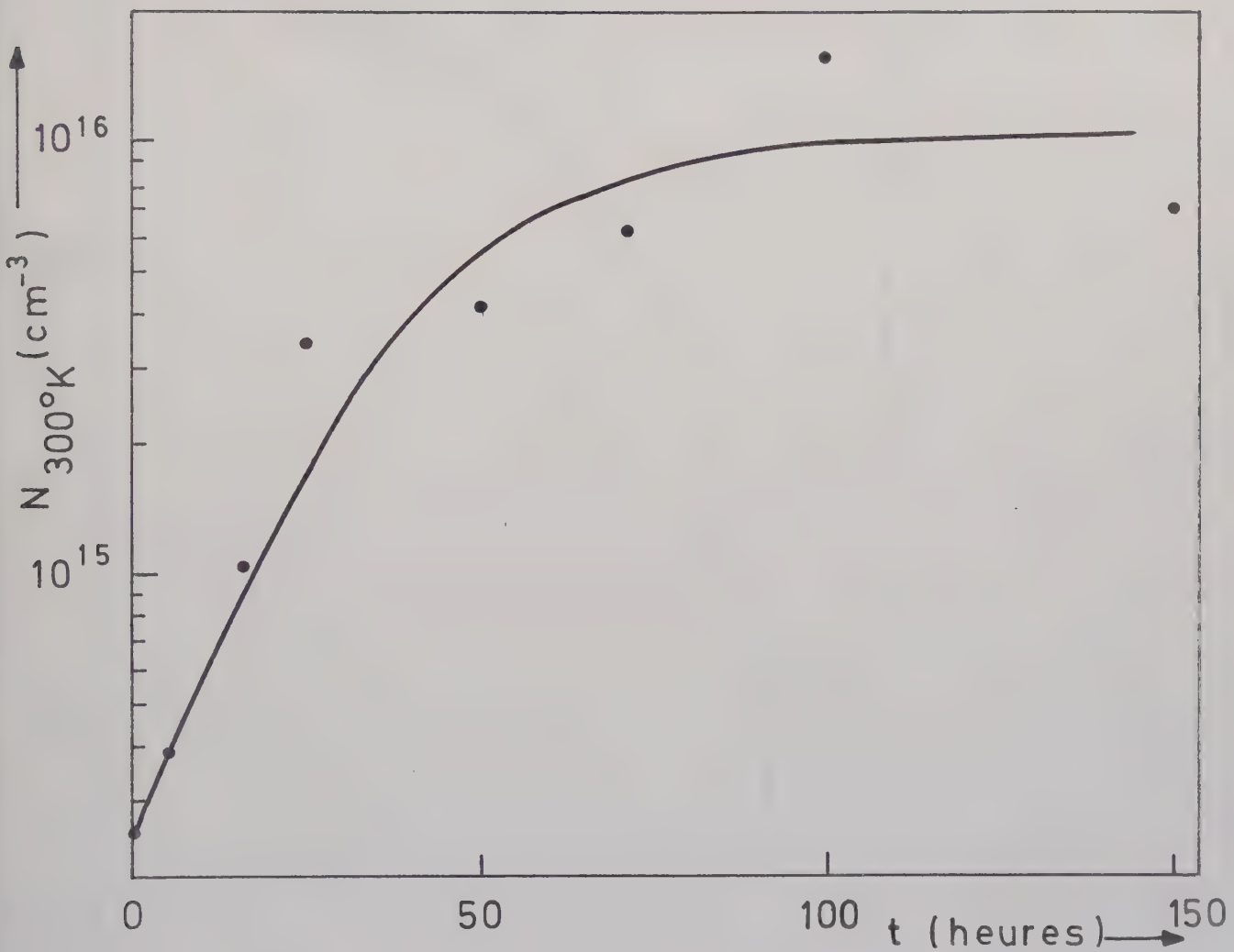


FIG. 54

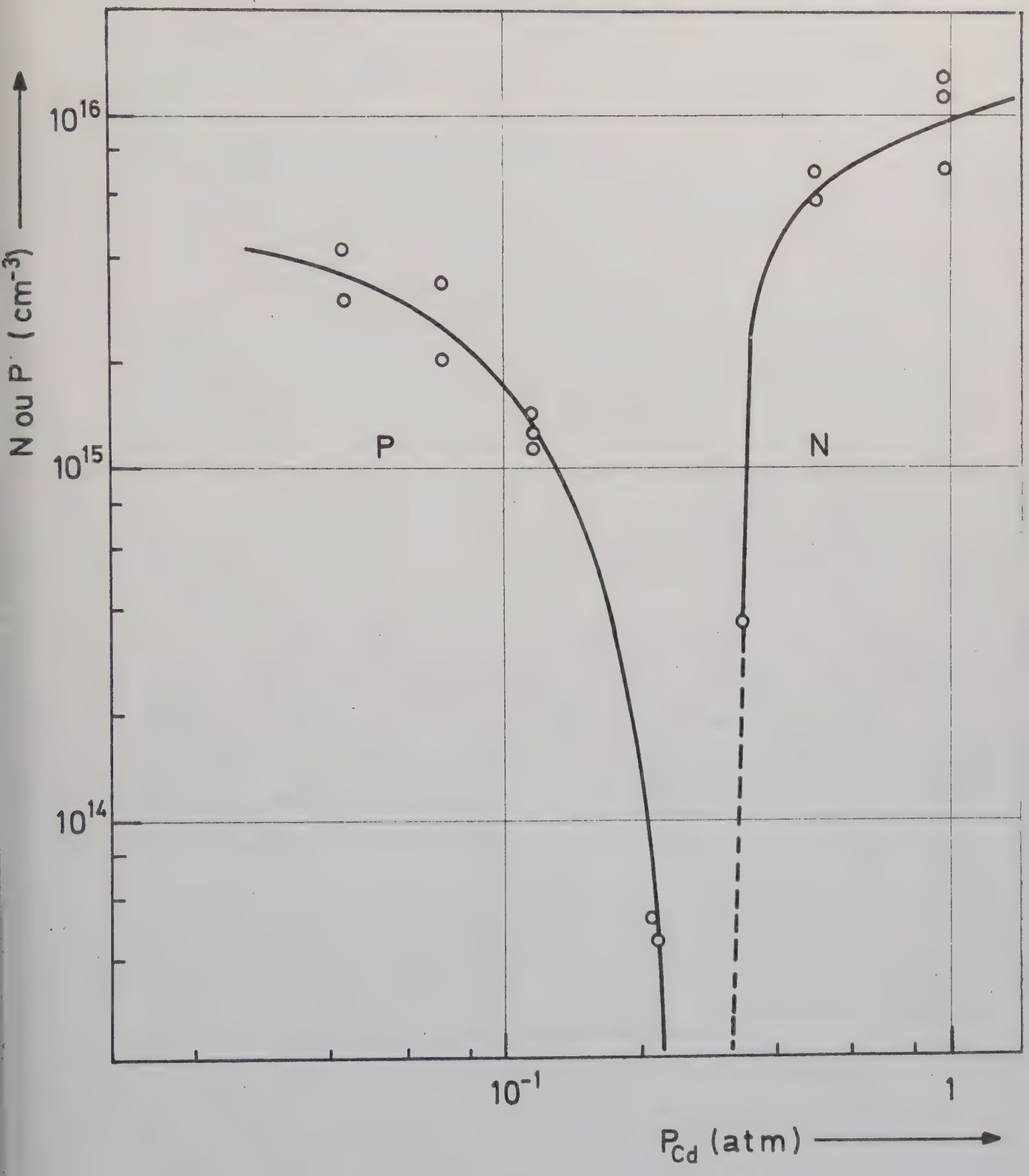


Fig. 55

recuits, plus longs, permettent d'atteindre l'équilibre des phases.

A.II.2. Les échantillons de type p.

De nombreux niveaux accepteurs, d'énergie d'ionisation $0 < E_A \leq 0,25$ eV ont été isolés par différents auteurs.

L'identification des défauts correspondants donne lieu à des interprétations diverses et même contradictoires. Ainsi suivant les auteurs, le niveau de la lacune de cadmium une fois ionisée est donné comme étant $E_v + 0,05$ eV [103] [126] [91], $E_v + 0,15$ eV [6] [55] [30] ou $E_v + 0,20$ eV [33] [53].

Le tableau suivant donne les énergies d'activation des niveaux accepteurs déterminés par mesures d'effet Hall (E.H.), absorption optique (A.O.), photoluminescence (P) ou photocapacitance (P.C.).

Les différents auteurs n'ont pas effectué les recuits solide-vapeur dans les mêmes gammes de pression de cadmium. Nous avons observé que l'énergie d'ionisation, mesurée par la variation de la concentration des porteurs avec la température, variait entre 0,12 et 0,17 eV lors des recuits à 800°C entre $4,4.10^{-2}$ et 2.10^{-1} atm [99].

Pour tenter d'expliquer ce phénomène, nous avons effectué des recuits systématiques, à 800 et 900°C, dans tout le domaine de pression délimité par la ligne des trois phases, sous pression de cadmium ou de tellure suivant les valeurs relatives de P_{Cd} et P_{Te_2}. Pour les faibles pressions de cadmium (à 800°C quand $P_{Cd} < 1,5.10^{-2}$ atm) il est nécessaire d'établir au-dessus des cristaux une pression d'un gaz neutre, pour éviter la sublimation de CdTe. Nous avons mesuré l'effet Hall en fonction de la température entre 120 et 330°K sur des échantillons recuits à 800°C et d'autres recuits à 900°C avec $3.10^{-3} < P_{Cd} < 10^{-2}$ atm.

E_A (eV)	Traitement des cristaux	type	Métode de mesure	Défaut supposé
0,009*	non recuits, fusion de zone	n	P.C.	
0,027*	" "	n	P.C.	
0,05*	" "	n	P.C.	
0,05 [103]	recuits, sous P_{Te_2}, entre 700 et 900°C	p	E.H., A.O.	V'_{Cd}
0,05 [91]	recuits sous vide	p	P (20°K)	V'_{Cd}
0,058*	non recuit	n	P.C.	
0,072 [128]		p		
0,09 [78]	fusion de zone	p	E.H.	Cu_{Cd}
0,12-0,17*	recuits 800°C, $4,4.10^{-2} < P_{Cd} < 2.10^{-1}$ atm	p	E.H.	
0,12-0,17 [91]	cristallisés sous diff. P_{Cd}	n et p	P (80°K)	
0,13-0,15 [6]	recuits 800°C, $3.10^{-2} < P_{Cd} < 10^{-1}$ ou 900°C $1,5.10^{-1} < P_{Cd} < 3,2.10^{-2}$	p		V'_{Cd}
0,15 [55]	exposés à l'air		A.O.	V'_{Cd}
0,15 [30]		p	P (20°K)	V'_{Cd}
0,20 [78]	fusion de zone	p	E.H.	
0,20 [33]	recuits ou cristallisés sous P_{Cd} saturante	p	E.H.	V'_{Cd}
0,20-0,25 [53]	surfaces oxydées à l'air	p	résistivité	V'_{Cd}

* résultats obtenus par nous [127] [99].

Quelques résultats de mesures sont donnés figure 56, où est porté log p $T^{-3/2}$ en fonction de $10^3/T$. Ces mesures sont délicates à exploiter : certains échantillons, après recuits longs, ont été trouvés très inhomogènes, avec un gradient de résistivité de la surface (moins résistante) vers le coeur (plus résistant). Ce gradient inexistant pour les recuits d'assez courte durée (1h à 5h à 900°C par exemple) devient très important (Fig. 57) pour les recuits de longue durée (200 à 1000 h à 800°C par exemple). On peut penser à une action soit de l'oxygène de l'air sur le matériau se traduisant par l'apparition de défauts superficiels complexes diffusant lors des recuits, ou plus généralement à une pollution par des impuretés étrangères présentes dans la silice . Les mesures électriques affecteraient sur les échantillons inhomogènes, les couches superficelles et auraient ainsi une signification ambigüe.

L'exploitation des courbes de la figure 55 est d'autre part rendue très délicate et imprécise du fait qu'elles ne présentent, dans la plupart des cas, qu'une amorce de saturation. Enfin la formule 2.1.1., ne peut être simplifiée qu'aux très basses températures quand $p \ll N_D$ et $N_A - N_D$ alors que nos mesures n'ont pu être effectuées à des températures inférieures à 120°K. Dans les cas les plus favorables, nous avons pu déterminer des énergies d'ionisation E_A comprises entre 0,05 et 0,23 eV dépendant des recuits.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce fait : une variation de l'énergie d'ionisation en fonction de la concentration des centres ionisés, analogue à celle observée pour des impuretés hydrogénoïdes ; c'est le cas par exemple du bore et du phosphore dans le silicium [129], de l'arsenic dans le germanium, d'un défaut de réseau non identifié dans InSb de type p [130] etc... Selon les travaux de [129] et [131] cet effet peut être expliqué en considérant la force d'interaction entre les porteurs de charge et les centres ionisés. On pourrait également penser à la présence simultanée d'un niveau profond et d'un niveau voisin de kT [130].

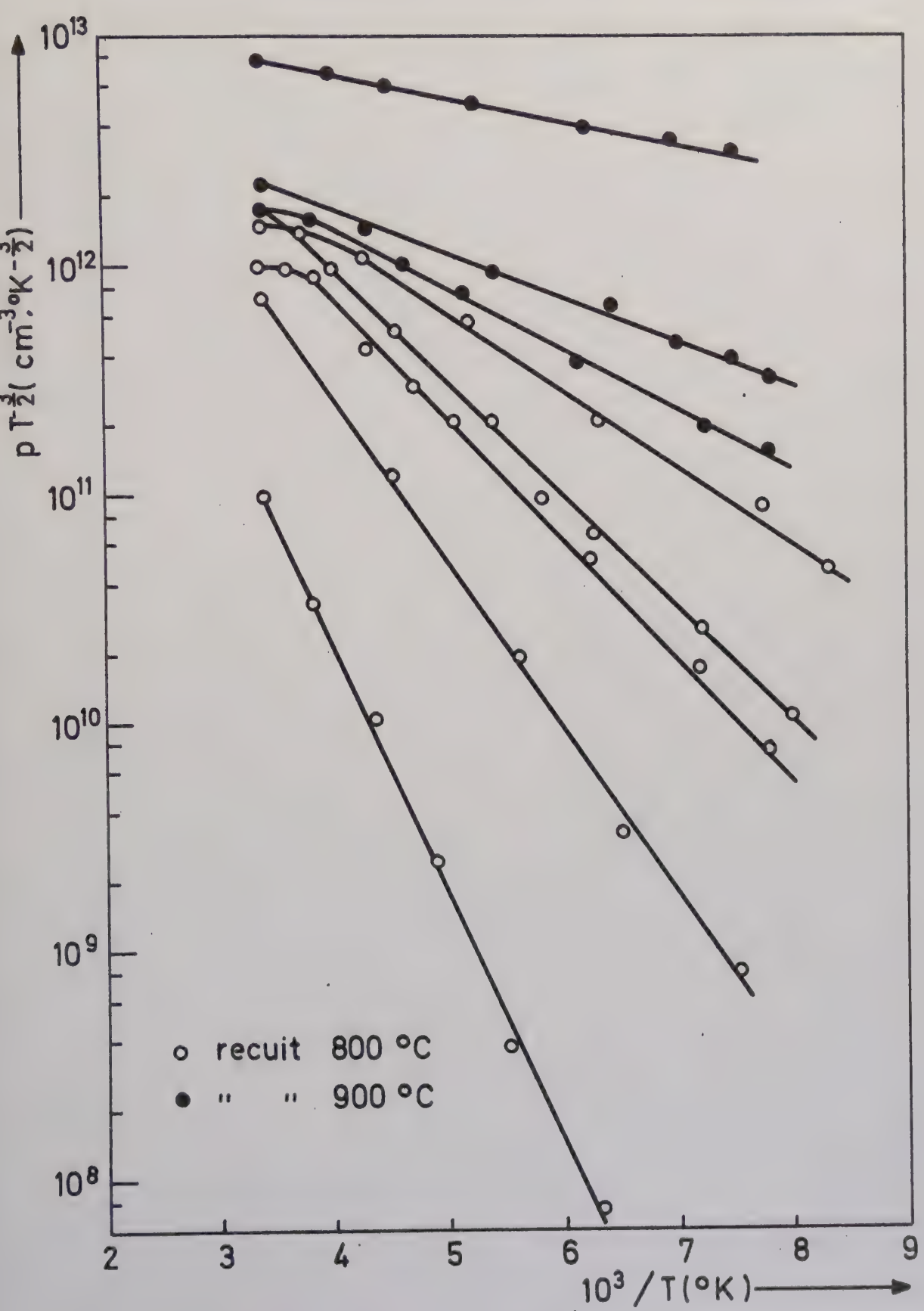

10^{13}
10^{12}
10^{11}
10^{10}
10^{9}
10^{8}
$p\,T^{-\frac{3}{2}}$ ($cm^{-3}.°K^{-\frac{3}{2}}$)
o recuit 800 °C
● " " 900 °C
2
3
4
5
6
7
8
9
10^3 / T(°K)

Fig. 56

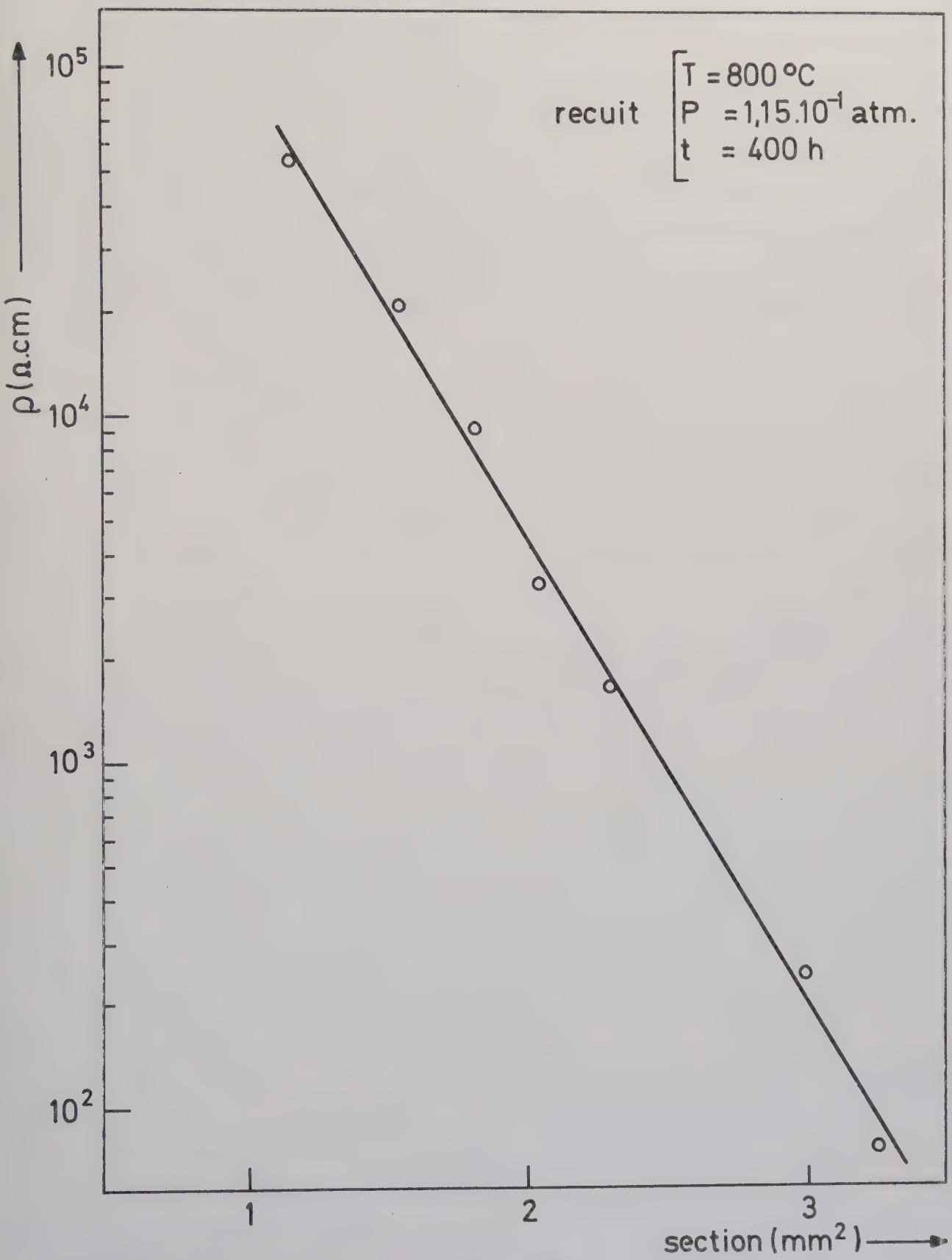

recuit
T = 800 °C
P = 1,15.10⁻¹ atm.
t = 400 h
ρ(Ω.cm)
10⁵
10⁴
10³
10²
1
2
3
section (mm²)

Fig. 57

En définitive, nous avons mis en évidence, sur les échantillons de type p différentes énergies d'ionisation, comprises entre 0,05 et 0,25 eV, variant selon les caractéristiques des recuits. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour préciser leur signification et probablement le recours à d'autres techniques de caractérisation que les mesures électriques classiques, comme par exemple la photocapacitance.

CONCLUSIONS

Notre étude du tellurure de cadmium a permis d'atteindre les résultats suivants :

1 - des cristaux de très haute pureté ont été obtenu par fusion de zone verticale, méthode à laquelle plusieurs améliorations ont été apportées.

2 - Ces puretés sont confirmées par les différentes méthodes de caractérisation physique développées sur les cristaux : mesures électriques et photoluminescence en particulier, pour lesquelles nous avons eu à résoudre certains problèmes technologiques (problèmes d'appareillage et de réalisation de contacts ohmiques, pour les mesures électriques, préparation des surfaces pour la photoluminescence). Les meilleures mobilités obtenues sont de l'ordre de 10^5 $cm^2/V.s.$ à 35°K, plus élevées que celles publiées jusqu'à présent.

3 - Nous suggérons que la pureté atteint une valeur limite dépendant d'un équilibre purification-contamination, et que des micro-inhomogénéités sont présentes, dans certains échantillons, qui sont responsables non seulement de basses mobilités à température ambiante, mais aussi de mobilités anormalement élevées à basse température.

La mobilité à basse température n'est ainsi un indice de pureté que lorsque la mobilité théorique à température ambiante est observée.

4 - Le type de la conductivité des cristaux de fusion de zone verticale dépend de l'état thermodynamique du matériau après synthèse. Cet état est contrôlé par la pression de vapeur de cadmium pendant la cristallisation en Bridgman. Il apparaît ainsi possible, d'obtenir directement, par fusion de zone verticale, un matériau de haute résistivité convenable pour les applications de détecteurs de rayons γ , moyennant un ajustement correct de cette pression de vapeur.

5 - Le rapport de l'intensité de deux raies excitoniques, 1,5945 eV et 1,5915 eV, caractérise l'état de compensation du matériau.
En ce qui concerne les imperfections dans le matériau et les niveaux localisés qui leur sont associés:

6 - L'émission 1,531 - 1,540 eV, en photoluminescence, est suggérée, en accord avec d'autres auteurs, analogue à l'émission verte de CdS, tandis que sont discutés les problèmes posés par la relation de ces raies avec les raies excitoniques.

7 - Plusieurs ambiguités relatives à la position des niveaux vis-à-vis des bandes, résultant en particulier des mesures de photoluminescence, ont été levées par la mise en oeuvre de la technique de photocapacitance, jamais utilisée jusqu'à présent sur le tellurure de cadmium.

L'effet de photocapacitance, tel qu'il s'est présenté sur le tellurure de cadmium, a été expliqué par la compétition de deux effets antagonistes : l'effet de l'illumination et le mécanisme de Frenkel d'ionisation thermique assistée par un champ électrique.

Plusieurs niveaux ont été découverts ou confirmés par cette technique : 0,004 eV - 0,011 eV - 0,020 eV au-dessous de la bande de conduction, 0,009 eV - 0,027 eV - 0,049 eV - 0,058 eV au-dessus de la bande de valence, tandis que d'autres mesures de capacité ont permis d'évaluer les concentrations de centres profonds.

8 - Nous montrons que les recuits brefs à haute température, sous forte pression de cadmium, sur le matériau de type I, se traduit par l'activation de centres acccepteurs, impliquant probablement des impuretés étrangères, auxquels nous associons, en photoluminescence, la raie excitonique d'énergie 1,5915 eV.

La raie d'émission 1,550 eV, amplifiée par ces mêmes recuits, semble en relation avec la lacune de cadmium.

Nous suggérons que le centre accepteur, à $E_V + 0{,}066$ eV, responsable, en photoluminescence, de l'émission du doublet caractéristique 1,530 - 1,540 eV se transforme, sous l'influence de ces recuits, faisant apparaître un nouveau niveau d'énergie à $E_V + 0{,}044$ eV.

9 - Des corrélations entre mesures électriques, photoluminescence et photocapacitance effectuées sur diverses sortes de cristaux, ont permis d'obtenir les informations suivantes sur les accepteurs doubles A_1, localisés à E_c - 0,06 eV.

- ces centres donnent lieu à une émission à 1,544 eV dans le spectre de luminescence,

- quand ils sont créés, ou "activés", un nouveau niveau apparaît, à E_v + 0,020 eV, qui pourrait en être le premier niveau d'ionisation,

- l'existence du centre A_1 est reliée à un excès de tellure dans les cristaux. Le défaut natif impliqué pourrait donc être la lacune de cadmium.

10 - Les études de dopage, présentées en annexe, montrent :

- que l'autocompensation des impuretés par les défauts de réseau intervient non seulement pour les impuretés donatrices mais aussi pour les impuretés acceptrices,

- que le lithium a un caractère amphotère suivant sa position dans le réseau (interstitielle ou substitutionnelle),

- que l'introduction d'oxygène dans le matériau se traduit, en photoluminescence, par un groupe de raies nouvelles, avec des maximums à 1,506 - 1,495 - 1,486 et 1,475 eV.

11 - Quelques caractéristiques d'échantillons de type p sont également données en annexe, en particulier la variation de l'énergie d'ionisation des centres détectés dans une large gamme d'énergie (0,05 - 0,25 eV) en fonction des conditions de recuit. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ce phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. KOBAYASHI, Z. anorg. Chem., 69, 1, (1911).

[2] J. H. Mc ATEER et H. SELTZ, J. amer. chem. soc., 58, 2081, (1936).

[3] R. FRERICHS, Phys. Rev., 72, 594, (1947).

[4] J. APPEL, Z. für Naturforschung, 9a, 3, 265, (1954).

[5] D.A. JENNY et R.H. BUBE, Phys. Rev., 96, 1190, (1954).

[6] D. DE NOBEL, Philips Res. Rep., 14, 361, (1959).

[7] F. HERMAN, J. Electron., 1, 103, (1955).

[8] D.T.F. MARPLE, Phys. Rev., 129, 2466, (1963).

[9] G. MANDEL et F.F. MOREHEAD, Appl. Phys. Let., 4,8, 143,(1964).

[10] M. CARDONA, J. Phys. Chem. Sol., 24, 1543, (1963).

[11] W.G. SPITZER et C.A. MEAD, J. Phys. Chem. Sol., 25, 4, 443, (1963).

[12] K. K. KANAZAWA et F.C. BROWN, Phys. Rev. 135, 6A, A 1757, (1964).

[13] J.W. CONLEY, M.I.T., Cambridge, Mass., USA, Thèse.

[14] M. COHEN et T.K. BERGSTRESSSER, Physics and Chemistry of II-VI Compounds, Ed. par AVEN et PRENER, North Holland Publishing Company, p. 40 (1967).

[15] W. ZACHARIASEN, Z. Phys. Chem., 124, 277, (1926).

[16] G.A. SLACK et S. GALGINATIS, Gen. Elect. Res. Lab. Repts 63-RL-3418 G (1963).

[17] D. DE NOBEL et D. HOFMAN, Physica 22, 252, (1956).

[18] P. FISCHER et H.Y. FAN, Bull. am. Phys. Soc., 4, 409, (1959).

[19] P.Y. GULMYAYEV et A.V. PETROV, Sov. Phys. Sol. Stat., 1, 330, (1959).

[20] M.R. LORENZ, J. Phys. Chem. Sol., 23, 939, (1962).

[21] P.W. DAVIS et T.S. SHILLIDAY, Phys. Rev., 118, 1020, (1960).

[22] R.K. SWANK, Phys. Rev., 135, 844, (1967).

[23] J.J. SCHEER et J. van LAAR, Phil. Res. Repts., 16, 323, (1961).

[24] R. TRIBOULET, non publié.

[25] D.T.F. MARPLE, Phys. and Chem. of II-VI Compounds, ed. par AVEN et PRENER, North Holland Publishing Company, Amsterdam, (1967), chap. 7, p. 335.

[26] S. YAMADA, J. Phys. Soc. Japan, 17, 645, (1962).

[27] H. MIYASAWA et S. SUGAIKE, J. Phys. Soc. Japan, 9, 648, (1954).

[28] V.V. KARMAZIN et V.K. MILOSLAVSKII, Sov. Phys. Semicond., 5, n° 6, 928, (1971).

[29] D.L. CAMPHAUSEN , G.A. NEVILLE CONNEL et W. PAUL, Phys. Rev. Let., 26, 4, 184, (1971).

[30] R.E. HALSTED, M.R. LORENZ et B. SEGALL, J. Phys. Chem. Sol., 22, 109, (1961).

[31] D.G. THOMAS, J. Appl. Phys. Suppl. 32, 2298, (1961).

[32] B. SEGALL, M.R. LORENZ et R.E. HALSTED, Phys. Rev., 129, 2471, (1963).

[33] S. YAMADA, J. Phys. Soc. Japan, 15, 11, 1940, (1960).

[34] B. SEGALL, Phys. Rev., 150, 2, 734, (1966).

[35] R.E. HALSTED, M.R. LORENZ et B. SEGALL, J. Phys. Chem. Sol., 22, 109, (1961).

[36] G.A. SLACK, F.S. HAM et R. CHRENKO, Phys. Rev., (1966).

[37] A.L. GENTILE, N.R. KYLE, J.E. KIEFER, Hughes Res. Lab., Rapport de contrat n° 00014-70-C-0303.

[38] F. BAILLY et P. MANCA, J. Phys. Chem. Sol., 27, 783, (1966).

[39] R.F. BREBRICK et A.J. STRAUSS, J. Phys. Chem. Sol., 25, 1441, (1964).

[40] P. HÖSCHL et C. KONAK, Phys. Stat. Sol., 9, 167, (1965).

[41] F. BAILLY, Thèse, Fac. des Sci. de l'Université de Paris, (1966).

[42] P. MANCA, J. Phys. Chem. Sol., 20, 268, (1961).

[43] J.P. SUCHET et F. BAILLY, Annal. Chimie, 10, 517, (1965).

[44] D.A. CUSANO, Sol. Stat. Elect., 6, 217, (1963).

[45] J. BERNARD, R. LANCON, C. PAPARODITIS et M. RODOT, Colloque Inter. sur les Photopiles en couches minces, Marseille (1966).

[46] J.E. KIEFER et A. YARIV, Appl. Phys. Let., 15, 26, (1969).

[47] W.M. AKUTAGAWA et K. ZANIO, I.E.E.E. Trans. nuclear Sci., 15, 260, (1968).

[48] K. ZANIO, W.M. AKUTAGAWA et R. KIKUCHI, J. Appl. Phys., 39, 2818, (1968).

[49] A. CORNET, P. SIFFERT, A. COCHE et R. TRIBOULET, Appl. Phys. Let., 17, 10, 432, (1970).

[50] W.E. MEYERHOF, Phys. Rev., 71, 727, (1947).

[51] H. TUBOTA et H. SUZUKI, J. Phys. Soc. Japan, 13, 538, (1958).

[52] C.A. MEAD, Sol. Stat. Electron., 9, 1023, (1966).

[53] Yu A. BODAKOV, G.A. LOMAKINA, G.P. NAUMOV et Yu. P. MASLAKOVETS, Sov. Phys. Sol. Stat., 2, 49, (1960).

[54] R. KUZEL et V. LUKAS, Phys. Stat. Sol., 14, K 169, (1966).

[55] G.B. DUBROVSKII, Sov. Phys. Sol. Stat., 3, 5, 943, (1961).

[56] A.D. COGHILL, R.K. DICERBO, R.E. HALSTED et M.R. LORENZ, Bull. am. Phys. Soc., 6, 312, (1961).

[57] F.F. VODOVATOV, G.V. INDENBAUM et A.V. VANYUKOV, Sov. Phys. Sol. Stat., 12, 1, 17, (1970).

[58] T. ICHIMIYA, T. NIIMI, K. MIZUMA, O. MIKAMI, Y. KAMIYA et K. ONO, Sol. Stat. in Electron. and Telecomm., Acad. Press Inc., New York, 2, 845, (1960).

[59] F.A. KRÖGER et D. DE NOBEL, Journ. Electronics, 1, 190, (1955).

[60] V.B. TOLUTIS et I.A. [illegible] KUTSIAVITCHIENIE, Acad. Sci. Lit., série B, 1, 28, 40, (1962).

[61] H.F. Mac MILLAN, Communication personnelle faite à Y.MARFAING.

[62] E. KLIER, Communication personnelle faite à Y.MARFAING.

[63] R. TRIBOULET et H. RODOT, C.R. Acad. Sci., Paris, 266 B, 498, (1968).

[64] M. AVEN et W. GARWACKI, Gen. Elect. Lab. Repts, 67-C-224, Juin 1967.

[65] J.M. ZIMAN, Principles of the theory of solids, Cambridge, University Press.

[66] J.P. NOBLANC, J. LOUDETTE et G. DURAFFOURG, Intern. Conf. on Luminescence, Newark, (1969).

[67] J.C. CARBALLES, Thèse de Spécialité, Caen, (Déc. 1967).

[68] Y. FURAKAWA, Jap. Appl. Phys., 6, 675, (1967).

[69] E. FABRE, C.R. Acad. Sci., 270 c, 848, (1970).

[70] C.T. SAH, L.L. ROSIER et L. FORBES, Appl. Phys. Let., 15, 10, 316, (1969).

[71] B.G. TAGIEV, E.S. GUSEINOVA et V.A. GADZHIEV, Phys. Stat. Sol., 36, 75, (1969).

[72] S.A. METVEDEV, K.V. KISELEVA, N.N. SENTURINA, S.N. MAXIMOVSKY et Y.V. KLEVKOV, Intern. Symp. on CdTe, a mater. for γ-ray detectors, CRN Strasbourg, Juin 1971.

[73] A.S. JORDAN et R.R. ZUPP, J. Electrochem. Soc., 1286, (1969).

[74] R. TRIBOULET, Intern. Symp. on CdTe, Strasbourg, (Juin 1971).

[75] S.A. METVEDEV, S.H. MAXIMOVSKI, U.V. KLEVKOV et P.V. CHAPKINE, Tellurid Kadmiya, IZd. Nauka, Moscou, p.7, (1968).

[76] W.G. PFANN, J. Metals, N.Y., 4, 747-753, (1952) ; 4, 861, (1952).

[77] J. VAN DEN BOOMGAARD, F.A. KRÖGER et H. J. VINK, Journ. Electron., 212, (1955).

[78] N. URLI, J. Phys. Soc. Japan, 21, 259, Suppl. 1966.

[79] K.K. HEUMANN, J. Electrochem. Soc. 109, 345, (1962).

[80] M.R. LORENZ et R.E. HALSTED, J. Electrochem. Soc., 110, 343, (1963).

[81] A. CORNET, P. SIFFERT, et A. COCHE, J. Crystal Growth, 7, 329, (1970).

[82] H.H. WOODBURY et R.S. LEWANDOWSKI, Journ. Crystal Growth, 10, 6, (1971).

[83] L.R. WEISBERG, J. Appl. Phys., 33, 1817, (1962).

[84] M.V. ALEKSEENKO, E.N. ARKAD'EVA et O.A. MATVEEV, Sov. Phys. Semicond., 4,3, 349, (1970).

[85] R.C. WHELAN et D. SHAW, Intern. Conf. on II-VI Compounds, Providence, 1967, p. 451.

[86] H.H. WOODBURY et R.B. HALL, Phys. Rev., 157, 641, (1967).

[87] D.M. BORSENBERGER et D.A. STEVENSON, J. Phys. Chem. Sol., 29, 1277, (1968).

[88] R.C. WHELAN et D. SHAW, Phys. Stat. Sol., 29, 145, (1968).

[89] F.T. SMITH, Metallurgical Transactions, 1,3, 617, (1970).

[90] Yu. V. RUD' et K.V. SANIN, Sov. Phys. Semicond., 5, 2, 244, (1971).

[91] V.S. VAVILOV, A.A. GIPPIUS et J.R. PANOSSIAN, II-VI Semiconducting Comp., Intern. Conf., 1967, Ed. D.G. THOMAS, New York 1967, p. 743.

[92] J.P. NOBLANC, J. LOUDETTE et G. DURAFFOURG, Phys. Stat. Sol., 32, 281, (1969).

[93] J.R. PANOSSIAN, A.A. GIPPIUS et V.S. VAVILOV, Phys. Stat. Sol., 35, 1069, (1969).

[94] Compte rendu final du contrat DGRST n° 670087, Mai 1969.

[95] J.J. HOPFIELD, C.R. Congrès Intern. Phys. Semicond., Paris, (1964), 725.

[96] L.K. VODOPIYANOV et A.A. ABRAMOV, Tellurid Kadmiya, Izd. Nauka, Moscou, (1968), 122.

[97] J.C. TSANG, P.J. DEAN et P.T. LANDSBERG, Phys. Rev., 173, 814, (1968).

[98] C.T. SAH, L.L. ROSIER et L. FORBES, Appl. Phys. Let., 15, 6, 161, (1969).

[99] R. TRIBOULET, C.R. Acad. Sci., Paris, 266 B, 796, (1968).

[100] K. ZANIO, J. Appl. Phys., 41, 5, 1935, (1970).

[101] M.R. LORENZ, B. SEGALL et H.H. WOODBURY, Phys. Rev., 134, 3A, A 751, (1964).

[102] M.R. LORENZ et H.H. WOODBURY, Phys. Rev. Let., 10,6, 215, (1963).

[103] M.R. LORENZ et B. SEGALL, Phys. Let., 7, 1, 18, (1963).

[104] M.R. LORENZ, M. AVEN et H.H. WOODBURY, Phys. Rev., 132 A, M 143, (1963).

[105] A.A. ABRAMOV, V.S. VAVILOV et L.K. VODOP'YANOV, Sov. Phys. Semicond., 4, 219, (1970).

[106] H.H. WOODBURY et M. AVEN, C.R. Congrès Intern. Phys. Semicond., Paris, (1964), p. 179.

[107] H.H. WOODBURY, Third Intern. Photocond. Conf., Stanford, (1969), p. 231.

[108] R.E. HALSTED et B. SEGALL, Phys. Rev. Let., 10, 9, 392, (1963).

[109] R. TRIBOULET, Y. MARFAING et M.E. BURGOS, Phys. Stat. Sol., (a), 2, 851, (1970).

[110] R.O. BELL, N. HEMMAT et F. WALD, Phys. Stat. Sol. (a), 1, 375, (1970).

[111] R.O. BELL, et F. WALD, Intern. Symp. on CdTe, Strasbourg (Juin 1971).

[112] H. RODOT, R. TRIBOULET et A. HRUBY, Lattice Defects in semicond., Ed. R.R. Hasiguti, University of Tokyo Press (1968).

[113] K. MATSUWA, H. KAWAMOTO, T. SUITA et N. ITOH, J. Phys. Soc. Japan, 29, 946, (1970).

[114] E.N. ARKAD'EVA, O.A. MATVEEV et YU. V. RUD', Sov. Phys. Sol. Stat., 8, 9, 2260 (1967).

[115] E.N. ARKAD'EVA, O.A. MATVEEV et V. A. SLADKOVA, Sov. Phys. Semicond., 2, 10, 1264, (1969).

[116] M.S. BRODIN, Yu. P. GNATENKO, M. V. KURIK et V. M. MATLAK, Sov. Phys. Semicond., 3, 7, 835, (1970).

[117] H. KATO et S. TAKAYANAGI, Jap. J. Appl. Phys., 2, 250, (1963).

[118] H. KATO, M. YOKOZAWA et S. TAKAYANAGI, Jap. J. Appl. Phys., 4, 1019, (1965).

[119] I. TERAMOTO et S. TAKAYANAGI, J. Phys. Soc. Jap., 17, 7, (1962).

[120] B.M. VUL et V. A. CHAPNIN, Sov. Phys. Sol. Stat., 8, 1, 206, (1966).

[121] M. YOKOZAWA, S. OTSUKA et S. TAKAYANAGI, Jap. Journ. Appl. Phys., 4, 1019, (1965).

[122] F.A. KRÖGER, J. Phys. Chem. Sol., 22, 1717, (1965).

[123] A. J. STRAUSS, Intern. Symp. on CdTe, Strasbourg (1971).

[124] J. P. NOBLANC et G. DURAFFOURG, Phys. Stat. Sol., B, 4, 2, (1971).

[125] J. MARINE et H. RODOT, Appl. Phys. Letters, 17, 8, 352, (1970).

[126] V.S. IVANOV, V.B. STOPACHINSKY et V.A. CHAPNIN, Sov. Phys. Semicond., 5, 1, 83, (1971).

[127] Y. MARFAING et R. TRIBOULET, Intern. Symp. on CdTe, Strasbourg (Juin 1971).

[128] R.O. CHESTER, Thèse de Doctorat, The University of Tennessee (1964).

[129] G.L. PEARSON et J.BARDEEN, Phys. Rev., 75, 5, 865, (1949).

[130] A.D. BERKELIEV, V.V. GALAVANOV et D.N. NASLEDOV, Sov. Phys. Sol. Stat., 7, 12, 2980, (1966).

[131] P.D. DEBYE et E.M. CONWELL, Phys. Rev., 93, 693, (1954).

[132] M.R. LORENZ, J. Phys. Chem. Sol., 23, 939, (1962).

[133] J.P. NOBLANC, Thèse de Doctorat, Fac. des Sci. de l'Université de Paris (1970).

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Fig. 1 Structure électronique du contact métal-semiconducteur.

Fig. 2 Nature des contacts métal-semiconducteur (d'après W.H. MEYERHOF).

Fig. 3 Appareillage de soudure de contacts sous hydrogène.

Fig. 4 Schéma de principe du montage électrique de mesure de l'effet Hall et de la résistivité.

Fig. 5 Queue du cryostat, avec l'échantillon en place sur le porte-échantillon.

Fig. 6 Schéma simple des niveaux d'énergie d'un système émetteur de luminescence.

Fig. 7 Schéma de bande, avec des niveaux localisés dans le gap, d'un système émetteur de luminescence.

Fig. 8 Schéma de principe de l'appareillage de photoluminescence.

Fig. 9 Spectres de photoluminescence d'un échantillon clivé et du même échantillon décapé, à la température de l'hélium liquide.

Fig. 10 Structure électronique d'une barrière de Schottky $P^{+}N$ et variation de la capacité de cette diode en fonction de la longueur d'onde d'un rayonnement excitateur.

Fig. 11 Schéma de principe général de la mesure de capacité.

Fig. 12 Schéma de principe de la mesure de la capacité d'une diode polarisée.

Fig. 13 Caractéristique courant-tension d'une barrière de Schottky Au-CdTe.

Fig. 14 Diagramme de l'inverse du carré de la capacité d'une diode Schottky Au-CdTe en fonction de la tension inverse de polarisation à 77 et 300°K.

Fig. 15 Evolution de la capacité d'une diode Schottky Au-CdTe en fonction des conditions d'illumination.

Fig. 16 Variation ΔC (capacité sous éclairement moins la capacité après retour à l'obscurité) d'une diode Schottky Au-CdTe en fonction de la racine carrée du champ électrique dans la zone de charge d'espace, à 20 et 77°K, pour une lumière excitatrice de nombre d'onde 12700 cm^{-1}.

Fig. 17 Diagramme de phase composition-température du système Cd-Te.

Fig. 18 Logarithmede la pression de cadmium en fonction de l'inverse de la température pour le système Cd-Te (Ligne des trois phases).

Fig. 19 Dispositif de dégazage et graphitage des ampoules de silice.

Fig. 20 Four de Bridgman.

Fig. 21 Diagramme de phase à solution solide d'une "impureté" B dans un élément A. Figuration d'un lingot de A parcouru par une zone fondue.

Fig. 22 Profil de température d'un four de fusion de zone horizontale et représentation d'une ampoule, lors d'une fusion de zone, sous pression de vapeur de cadmium.

Fig. 23 Appareillage de fusion de zone verticale, et coupe de l'ampoule d'analyse thermique utilisée pour l'ajustement de la température de la zone fondue.

Fig. 24 Mobilité électronique en fonction de la température d'échantillons prélevés en différents points de lingots de fusion de zone verticale.

Fig. 25 Variation de la concentration électronique, en fonction de l'inverse de la température absolue, d'un échantillon de fusion de zone verticale.

Fig. 26 Distribution statistique des mobilités, à 35°K, et des concentrations de porteurs à 300°K, pour quinze échantillons de fusion de zone verticale prélevés dans un même lingot.

Fig. 27 Mobilité électronique, à température ambiante, en fonction du rapport des concentrations d'électrons à 300 et 35°K, pour des échantillons de fusion de zone verticale.

Fig. 28 Evolution de la mobilité électronique à 35°K le long de l'axe de tirage de lingots de fusion de zone verticale ayant subit 2,10 et 20 passes.

Fig. 29 Evolution de la concentration électronique à température ambiante le long de l'axe de croissance de lingots de fusion de zone verticale ayant subit 2,10 et 20 passes.

Fig. 30 Evolution du rapport de deux raies du spectre de photoluminescence dues au piégeage d'excitons respectivement sur donneurs et accepteurs neutres le long de l'axe de croissance de lingots de fusion de zone verticale ayant subit 2,10 et 20 passes.

Fig. 31 Spectre de photoluminescence d'un échantillon de fusion de zone verticale de haute pureté, à 4,2°K.

Fig. 32 Région haute énergie, à 4,2 et 20,5°K, du spectre de photoluminescence d'un échantillon de fusion de zone verticale.

Fig. 33 Evolution en fonction de l'énergie de la lumière excitatrice de la région haute énergie du spectre de photoluminescence d'un échantillon de fusion de zone verticale.

Fig. 34 Evolution avec la température (4,2 et 20,5°K) du doublet 1,531 - 1,540 eV.

Fig. 35 Evolution avec l'énergie de la lumière excitatrice du doublet 1,531 - 1,540 eV.

Fig. 36 Spectres de photocapacitance à 20 et 77°K d'un échantillon de haute pureté.

Fig. 37 Evolution des spectres de photocapacitance , à 20,5°K, d'un échantillon de haute pureté en fonction de la tension de polarisation inverse appliquée à la diode de Schottky.

Fig. 38 Schéma de bande d'une barrière de Schottky sans et avec polarisation inverse.

Fig. 39 Profil de température d'un four de recuit. Position des ampoules dans le four.

Fig. 40 Abaque P_{Cd} - P_{Te_2} - T°C.

Fig. 41 Emission du doublet 1,550 - 1,557 eV à 4,2 et 20,5°K.

Fig. 42 Spectres de photoluminescence d'échantillons recuits à 900°C sous p_{Cd} = 3,5 bars pendant 10 min.(échantillon 1) et 30 min. (échantillon 2).

Fig. 43 Emission "haute énergie", à 4,2 et 20,5°K, d'échantillons recuits à 900°C pendant 10 min., avec 10^{-1} bar < p_{Cd} < 3,5bars

Fig. 44 Evolution du doublet 1,550 - 1,557 eV avec l'intensité d'excitation E. Echantillons recuits à 900°C, pendant 10 min. avec 0,5 bar $< p_{Cd} <$ 3,5 bars.

Fig. 45 Variation de la concentration électronique avec la température de deux échantillons recuits à 900°C, pendant 10 min. avec P_{Cd} = 3 bars. 72.9 : échantillon de Bridgman, 14 A19 : échantillon de fusion de zone verticale.

Fig. 46 Variation de la concentration d'électrons avec l'inverse de la température des deux échantillons de CdTe, A et A'.

Fig. 47 Variation de la concentration électronique en fonction de l'inverse de la température de l'échantillon 74C, recuit à 900°C, pendant 10 min, avec P_{Cd} = 3 bars.

Fig. 48 Emission, à 4,2°K, associée à des échantillons recuits à 700, 800 et 900°C pendant 10 min. sous forte pression de cadmium.

Fig. 49 Emission, à 4,2°K, d'un échantillon de fusion de zone verticale avant et après recuit à 900°C, pendant 10 min., sous P_{Cd} = 3 bars.

Fig. 50 Spectres de photocapacitance, à 20,5 et 77°K, d'un échantillon de fusion de zone verticale, 14 A18 D1, recuit à 900°C, pendant 10 min., sous P_{Cd} = 3 bars.

Fig. 51 Spectres de photoluminescence d'échantillons dopés à l'indium :

a - non recuit

b - recuit à 700°C sous $P_{Cd} = 5.10^{-4}$ bar pendant 5 heures.

c - recuit à 900°C sous P_{Cd} = 3 bars pendant 10 min.

Fig. 52 Spectres de photocapacitance, à 20,5°K, et de photoluminescence, à 4,2°K, d'un échantillon recuit à 900°C, sous P_{Cd} = 3 bars, pendant 10 min.

Fig. 53 Spectres de photoluminescence, à 4,2°K, d'échantillons extraits de lingots préparés en tirage Stockbarger. En trait plein : dopage à l'oxyde de cadmium ; en traits interrompus : sans dopage intentionnel, autres paramètres du tirage identiques.

Fig. 54 Variation de la concentration électronique d'un échantillon de CdTe recuit à 800°C en fonction du temps de recuit.

Fig. 55 Variation de la concentration en porteurs de charge, électrons ou trous, d'échantillons recuits à 800°C, en fonction de la pression de vapeur de cadmium lors du recuit.

Fig. 56 Variation de $\log p.T^{-3/2}$ en fonction de $10^3/T$ pour des échantillons recuits à 800 et 900°C sous différentes pressions de vapeur de cadmium.

Fig. 57 Gradient de résistivité, de la surface vers le coeur, présenté par un échantillon recuit à 800°C pendant 400 heures.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . DOCTORAT D'UNIVERSITE . . . . . .

THESE DE : . . . . . .

NOM : . . Monsieur TRIBOULET . . . . . .

Prénoms : . . ROBERT . . . . . .

né le . . 24/02 . . 1937 à . . . . . CAEN . . . . . Dépt : CALVADOS

1ère THESE : . . Préparation et caractérisation de tellurure de cadmium de grande pureté . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

PRESIDENT : M. BENARD

EXAMINATEURS : M. BARUCH
M. NOBLANC
M. MARFRAING

Vu et Approuvé

PARIS, le . . . 3 octobre 1974

Le Président

de l'Université de PARIS VI